

# CARACTERIZACIÓN DE LA **P**ODZOLIZACIÓN EN **A**MBIENTE **B**OREAL, **T**EMPLADO Y **T**ROPICAL Y SU **I**NFLUENCIA EN LA **I**NMOVILIZACIÓN DE **M**ETALES (Al, Fe y Pb)

Tesis Doctoral  
Cruz Ferro Vázquez





DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA E QUÍMICA  
AGRÍCOLA

**Caracterización de la podzolización en ambiente boreal  
templado y tropical y su influencia en la inmovilización de  
metales (Al, Fe y Pb)**

**M<sup>a</sup> Cruz Ferro Vázquez**  
**Santiago de Compostela, en septiembre de 2010**



DEPARTAMENTO DE EDAFOLOGÍA Y QUÍMICA  
AGRÍCOLA

D. Antonio Martínez Cortizas, Catedrático de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Biología de la Universidad de Santiago de Compostela,

INFORMA:

Que la presente memoria, titulada “Caracterización de la podzolización en ambiente boreal, templado y tropical y su influencia en la inmovilización de metales (Al, Fe y Pb)” que para optar al grado de Doctora en Ciencias Biológicas presenta M<sup>a</sup> Cruz Ferro Vázquez, ha sido realizada bajo su dirección en el Departamento de Edafología y Química Agrícola de la Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela.

Considerando que representa trabajo de Tesis, da el visto bueno para su presentación ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que conste, expide el presente informe en Santiago de Compostela, a 8 de septiembre de 2010.

Fdo. Dr. D. Antonio Martínez Cortizas

Parte de la investigación recogida en este trabajo ha sido financiada mediante los proyectos:

*Reconstrucción de la evolución espacio-temporal de la contaminación atmosférica por metales pesados en el Norte de España. (REN2003-09228-C02-01).*

*O papel dos solos acedos no secuestro de compostos haloxenados (de Cl, Br e I) e metais pesados (Pb). (PGIDIT 07 PXIB 200011PR).*

y ha sido parcialmente presentada en:

Ferro Vázquez, C.; Nóvoa Muñoz, J.C.; Costa Casais, M.; Ferrín Prieto, C. & Martínez Cortizas, A.: *Lead pollution and podzolisation in NW Spain*. EGU General Assembly, Vienna, 2006. Póster. Publicación del resumen en: Geophysical Research Abstracts. Volume 8, 07156, 2006.

Martínez Cortizas, A.; Ferro Vázquez, C.; Ferrín Prieto, C. & Costa Casais, M.: *Halogens (Cl and Br) accumulation in podzols from NW Spain*. EGU General Assembly, Vienna, 2006. Póster. Publicación del resumen en: Geophysical Research Abstracts. Volume 8,

Ferro Vázquez, C.; Nóvoa Muñoz, J.C.; Costa Casais, M.; Ferrín Prieto, C.; Klaminder, J.; Bindler, R. & Martínez Cortizas, A.: *Pb de contaminación y podsolización en el NW de la Península Ibérica*. II Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo., Huelva, 2006. Presentación oral y defensa. Publicación del resumen en: N. Bellinfante y A. Jordán (eds.), 2007: Tendencias actuales de la ciencia del suelo, 8. ISBN: 978-84-690-4129-1. SE-952-07.

Nóvoa Muñoz, J.C., Ferro-Vázquez, C., Costa-Casais, M., Klaminder, J., Bindler, B., Martínez-Cortizas, A.: *Fraccionamiento ampliado del aluminio en podzoles muestreados con alta resolución*. II Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo, Huelva, 2006. Poster. Publicado en: N. Bellinfante y A. Jordán (eds.), 2007: Tendencias actuales de la ciencia del suelo, 8, ISBN: 978-84-690-4129-1. SE-952-07

Ferrín Prieto, C.; Ferro Vázquez, C.; Costa Casais, M.; Nóvoa Muñoz, J.C.; Klaminder, J.; Bindler, R. & Martínez Cortizas, A.: *Acumulación de Br en Podzoles*. II Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo, Huelva, 2006. Poster. Publicado en: N. Bellinfante y A. Jordán (eds.), 2007: Tendencias actuales de la ciencia del suelo, 8, ISBN: 978-84-690-4129-1. SE-952-07

Martínez A., Ferro C., Kaal J., Gilfedder B., Biester H.: *Distribución de Cl, Br y I en dos podzoles del NW de España*. XXVII Reunión Nacional de Suelos de la SECS. Huesca, 2009. Póster.



# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Introducción general	3
Capítulo 1: Movilización e inmovilización de Al y Fe en la podzolización bajo condiciones boreales, templadas y tropicales.	9
Capítulo 2. Movilización e inmovilización de Pb en podzoles.	69
Capítulo 3. Composición de la materia orgánica del suelo ACB-I y su relación con la podzolización.	109
Conclusiones generales	147
Apéndice I. Pirogramas de ACB-I	155
Apéndice II. Relación de productos de pirólisis cuantificados	159
Apéndice III. Fotografías de las muestras de ACB-I.	163
Agradecimientos	169

## **Introducción General**



Los podzoles ocupan unos 485 millones de hectáreas en todo el mundo (Driessen *et al.*, 2001). Se desarrollan principalmente en climas fríos y húmedos (e.g., McKeague *et al.*, 1983; Wiechmann, 1983), especialmente en zonas boreales. De hecho, las principales áreas en las que se distribuyen están en Escandinavia, el noroeste de Rusia y Canadá (Commission of the European Communities, 1985; FAO-UNESCO, 2002; Fig. 1). También son frecuentes en zonas de montaña, a diversas latitudes. Pueden formarse en zonas templadas y templado-húmedas sobre materiales de partida de textura gruesa, ricos en cuarzo y pobres en Fe y elementos básicos, bajo vegetación acidificante. También pueden formarse podzoles en algunas regiones húmedas o hiperhúmedas en latitudes tropicales y ecuatoriales (donde ocupan aproximadamente 10 millones de hectáreas). En los trópicos africanos, se han encontrado podzoles en la cuenca del Río Congo (Angola, Zambia, N Botswana). También en Asia, (en Indonesia, Borneo o Sumatra) y Australia (costa S y E). En Sudamérica, se desarrollan podzoles en la cuenca del Amazonas y del Río Negro y en la costa oriental. La formación de podzoles en latitudes tropicales está asociada a ambientes edáficos con saturación hídrica.

Los podzoles o espodosoles están definidos en todos los sistemas de clasificación con criterios similares. La World Reference Base for Soil Resources (WRB) (IUSS Working Group WRB, 2006) incluye a los podzoles como uno de los 32 grupos de referencia. En este sistema de clasificación se definen por la existencia de un horizonte spódico en los 200 cm superiores del suelo. Un horizonte spódico "tiene: (1) un pH (1:1 en agua) menor de 5.9 en el 85% o más del horizonte a menos que se trate de un suelo cultivado, y (2) un contenido de carbono orgánico de 0.5% o más, o una densidad óptica del extracto de oxalato (ODOE) de 0.25 o más en alguna parte del horizonte" (IUSS Working Group WRB, 2006). Adicionalmente, se establecen unos requerimientos mínimos de color rojo u oscuro. Si no existe un horizonte albico sobre el spódico, debe cumplirse uno de los entre cinco criterios adicionales de cementación, recubrimientos, cantidad de Al y Fe extraíbles en oxalato, ODOE o value o lamelas de Fe en un espesor de 25 cm o más. La secuencia típica de horizontes en los podzoles es: un horizonte superficial H u O y/o un horizonte mineral A, un E eluvial blanquecino y un B de color oscuro de origen iluvial (Bh, Bhs o Bs), con acumulación de Al y/o Fe con cantidades variables de materia orgánica (Wilcken *et al.*, 1997; Soil Survey Staff, 1999; van Breemen and Buurman, 2002).

A pesar del gran número de estudios que existen sobre podzolización, algunas de las teorías que explican el proceso son contradictorias, y algunos aspectos fundamentales de la podzolización y de la variabilidad del proceso con relación a las condiciones ambientales precisan aún de investigación, tal y como se expone en muchos trabajos recientes sobre este tema (van Hees *et al.*, 2000; Lundström *et al.*, 2000; Buurman *et al.*, 2005; Buurman *et al.*, 2008; Buurman y Jongmans, 2005, 2008; Sauer *et al.*, 2007; Nierop *et al.*, 2008). Las teorías actuales para explicar este proceso se pueden resumir en dos tendencias. La primera de ellas asume la formación, transporte y precipitación de complejos de ácidos orgánicos con Al y/o Fe. La inmovilización en el horizonte iluvial se produciría, bien por precipitación/adsorción de complejos organometálicos (debida a la disminución de carga negativa causada por el incremento de la saturación de la capacidad de complejación de los ácidos durante su migración), o bien por degradación microbiana de los complejos orgánicos durante la migración, seguida de la precipitación de fases inorgánicas de Al y Fe (Lundström *et al.*, 2000b) y posterior adsorción de materia orgánica a estas superficies inorgánicas. La otra tendencia prescinde del papel de los compuestos orgánicos como agentes en el mecanismo de eluviación, y asume que el transporte de Al se produce mediante la formación y migración de sales inorgánicas de (proto-)jímogolita, que precipitan en el horizonte B spódico. La acumulación de materia orgánica se produciría posteriormente, debido a la adsorción de sustancias orgánicas a estas superficies inorgánicas previamente precipitadas (Anderson *et al.*, 1982; Farmer y Lumsdon, 2001). Por lo tanto, el papel de las formas de Al y Fe, que migran y se acumulan, y de la materia orgánica son aspectos fundamentales en el proceso y todavía no están claras. La naturaleza, cantidad y reactividad de las formas orgánica y la manera en que se asocian con los metales durante la edafogénesis son de gran relevancia y condicionan las características morfológicas, físicas y químicas de los podzoles.

Probablemente, la coexistencia de las distintas teorías sobre la podzolización tiene su origen en que los procesos mediante los que se produce son dependientes de las condiciones ambientales. Por este motivo, es importante la comparación de los mecanismos concretos mediante los que ocurre la podzolización en distintos ambientes, y tratar de identificar los procesos comunes y los diferenciadores en las zonas boreal, templada y tropical.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de siete podzoles de distintas latitudes. Dos de ellos desarrollados en ambiente boreal, ambos sobre el mismo material de partida, y bajo la misma cubierta vegetal y condiciones climáticas. El tiempo de evolución también es idéntico y sólo difieren en las condiciones de drenaje. Otros dos suelos fueron muestreados en la zona templada, ambos desarrollados bajo idénticas condiciones, salvo leves diferencias en la microtopografía. Por



último, se estudiaron tres suelos formados en ambiente tropical, sobre sedimentos marinos de naturaleza cuarzosa de dos formaciones litorales distintas, una de ellas pleistocena y otra holocena, aunque con una composición mineralógica similar. Los tres suelos presentan el mismo tipo de vegetación y la hidrología y el tiempo de formación se consideran en este caso los principales factores diferenciadores. La aproximación metodológica utilizada empieza por un muestreo muy detallado. Tradicionalmente, el estudio e interpretación de la cantidad y distribución de las formas orgánicas e inorgánicas de Fe y Al ha estado limitada por el uso de una o dos muestras de cada horizonte de suelo identificado en el campo, de tal forma que los resultados obtenidos no evidencian necesariamente las características ni la magnitud de los procesos, o en el mejor de los casos ofrecen resultados promedio, obviando las variaciones intrahorizonte. La utilización de un muestreo sistemático de alta resolución nos permite una base de datos amplia, que facilita una interpretación más realista de la podzolización y su variabilidad, dada la continuidad vertical intrínseca al proceso, y le confiere significación estadística a los resultados obtenidos. Éstos resultados se discuten para cada uno de los tres ambientes: boreal, templado y tropical, y también se lleva a cabo la comparación del proceso de podzolización desde un punto de vista latitudinal, es decir, identificando similitudes y diferencias en el proceso entre las tres zonas.

En la primera parte del trabajo, capítulo 1, se trata de caracterizar el proceso de podzolización desde el punto de vista de la movilización e inmovilización de metales y materia orgánica, intentando identificar las fracciones susceptibles de ser iluviadas. Con esto se busca conocer los mecanismos implicados, los factores que afectan a su intensidad y el tipo de compuestos que intervienen, bajo distintas condiciones ambientales. Para esto se llevó a cabo el fraccionamiento de Al, Fe y Si, utilizando las extracciones selectivas tradicionales (McKeague *et al.*, 1971) y ampliando el estudio del fraccionamiento del Al mediante el uso extractantes de las fracciones de complejos organoaluminicos según su grado de estabilidad.

No obstante, el Fe y el Al no son los únicos metales susceptibles de ser movilizados y acumulados durante la podzolización. Durante el proceso se considera que, acoplado al transporte de Fe y Al en los horizontes eluviales, se produce el transporte de otros metales, concretamente de Pb, asociado a los compuestos orgánicos (Tyler, 1981; Bergkvist, 1987; Dörr y Munnich, 1991; Johansson *et al.*, 1995; Wang y Benoit, 1996). Este transporte de Pb desde la superficie del suelo hacia capas más profundas tiene, además de su interés desde el punto de vista edafogénico, gran relevancia ecológica. Dado que el Pb es un metal tóxico y universalmente distribuido por deposición atmosférica en los últimos siglos en grandes cantidades, la liberación rápida de Pb desde los horizontes superficiales hacia mayores profundidades, produce beneficios ecológicos inmediatos en estas capas del suelo, en las que se desarrolla la mayor parte de la actividad biológica. Sin embargo, el transporte en profundidad del Pb liberado puede eventualmente provocar que éste alcance los acuíferos subterráneos y consecuentemente generar riesgos ecológicos y de salud pública. Actualmente hay controversia acerca de la inmediatez y magnitud de este riesgo.

El mecanismo de transporte de Pb en el suelo no ha sido determinado de forma directa, pero muchas investigaciones demuestran que la materia orgánica, tanto en suspensión como disuelta, puede adsorber Pb y sería la responsable de su movilidad (Dörr y Munnich, 1989, 1991; Miller and Friedland, 1994; Wang y Benoit, 1997; Semlali *et al.*, 2001; Tipping *et al.*, 2003). En la medida en que el transporte de Pb está, en primera instancia, controlado por su unión a coloides orgánicos (Miller y Friedland 1994), la naturaleza y tasa de descomposición de la materia orgánica en la superficie del suelo es un factor importante en el movimiento del Pb. También su reactividad, en relación a otros adsorbentes de metales, tales como óxidos de Fe, es importante para el fraccionamiento del Pb. Además, otros factores pueden afectar a la tasa de transporte directa o indirectamente, como la temperatura, el pH, la deposición de N y el aporte de aniones y cationes mediante deposición húmeda o seca. Por lo tanto, la concentración y acumulación de Pb en los distintos horizontes variará en función de la cantidad de Pb que contenga el material de partida, de la que llega al sistema desde fuentes externas al mismo y de las condiciones ambientales, que a su vez condicionan el proceso de podzolización.

El capítulo 2 se dedica a la caracterización de los mecanismos de movilización e inmovilización del plomo en podzoles en los distintos ambientes. Mediante el análisis de las correlaciones entre la concentración y acumulación de Pb en estos suelos y las distintas fracciones de Fe y Al, trataremos de reconocer los compuestos a los que se asocia el Pb (tanto geogénico como antropogénico) en estos suelos y cuáles son los mecanismos de transporte y acumulación de Pb durante el proceso de podzolización. Además, se tratará de evaluar la intensidad de la contaminación por Pb en cada una de las tres localizaciones y hasta dónde ha penetrado en el suelo, en relación a los riesgos ecológicos potenciales. Para esto se analiza la composición isotópica del Pb en los siete suelos, tratando de establecer hasta qué profundidad ha sido

transportado el Pb procedente de la deposición atmosférica y mediante qué mecanismos y en qué horizontes es retenido en el suelo, valiéndonos de la diferente señal isotópica del Pb geogénico (presente en los minerales del suelo) y del de contaminación. Por último se tratará de utilizar el Pb procedente de deposición atmosférica para determinar la aptitud de este metal como trazador del proceso de transporte de metales y materia orgánica, es decir, de la podzolización, en estos tres ambientes.

Las propiedades de la materia orgánica son determinantes para el transporte y acumulación de metales. Desde el punto de vista estrictamente edafogénico, a pesar de la controversia acerca de los mecanismos de la podzolización, todas las teorías coinciden en que la materia orgánica (su movilidad y acumulación) son muy importantes en las características finales de los podzoles. Muchas investigaciones defienden que las sustancias orgánicas determinan el desarrollo de la podzolización, mediante la complejación y transporte de Fe y Al. Desde el punto de vista ecológico, la caracterización de los mecanismos y compuestos concretos responsables del transporte y acumulación de metales es importante para la identificación de riesgos.

En el Capítulo 3 se aborda la caracterización química de la materia orgánica de uno de los suelos muestreados (ACB-I, de zona templada), mediante pirólisis-GC/MS, con la finalidad de averiguar la implicación de los distintos compuestos en la podzolización. Los resultados acerca de la composición de la materia orgánica se contrastan con las hipótesis acerca de la génesis de este suelo, formulada y discutida en la primera parte, y con los datos de concentración, acumulación y composición isotópica del Pb descritos y discutidos en el Capítulo 2.



Capítulo 1: **Movilización e inmovilización de Al y Fe en la  
podzolización bajo condiciones boreales, templadas y  
tropicales**





## ÍNDICE

1.1 INTRODUCCIÓN	11
Ecología de la podzolización	11
Mecanismos de movilización-inmovilización de sustancias	12
Fraccionamiento de Al, Fe y Si	13
Fraccionamiento extendido de los compuestos organoalumínicos.	15
Necesidad de un estudio de alta resolución vertical	16
Objetivos	16
1.2 MATERIAL Y MÉTODOS	17
1.2.1 Características de los suelos estudiados.	17
SUELOS DE LA ZONA BOREAL: SVT-I Y II	17
SUELOS DE LA ZONA TEMPLADA: ACB-I Y II	18
SUELOS DE LA ZONA TROPICAL: BG1, BG6 e IC21	19
1.2.2. Metodología analítica.	20
PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS GENERALES	20
C y N TOTALES	21
COMPOSICIÓN ELEMENTAL	21
EXTRACCIONES SELECTIVAS	21
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	22
1.3 RESULTADOS y DISCUSIÓN	23
1.3.1 Podzoles de la zona boreal: suelos SVT	23
PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES	23
COMPOSICIÓN ELEMENTAL	23
FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe y Si	25
FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS	27
FASES ORGÁNICAS	28
FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS	30
1.3.2 Podzoles de la zona templada: suelos ACB	31
PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES	31
COMPOSICIÓN ELEMENTAL	31
FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe y Si	33
FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS	33
FASES ORGÁNICAS	35
FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS	37
1.3.3 Podzoles de zona tropical: suelos BG e IC	38
PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES	38
COMPOSICIÓN ELEMENTAL	40

FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe, y Si	41
FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS	41
FASES ORGÁNICAS	44
FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS	45
1.3.4 Análisis multivariante	47
F1: ACUMULACIÓN DE Fe y Al	47
F2: PODZOLIZACIÓN ORGÁNICA vs INORGÁNICA	50
F3 y F4: ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGANOALUMÍNICOS	52
1.3.5 Diferencias de la podzolización en las tres localizaciones	53
DIFERENCIAS MORFOLÓGICAS	53
MECANISMOS DE TRANSPORTE	53
INMOVILIZACIÓN DE Fe, Al Y ACUMULACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA	54
CRECIMIENTO DEL HORIZONTE E Y PROFUNDIZACIÓN DEL SPÓDICO	56
1.4 CONCLUSIONES	57
Referencias bibliográficas utilizadas	59

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El término Podzol (del ruso под/pod=bajo, зола/zola=ceniza; Glinka, 1926) hace referencia al horizonte de color grisáceo que frecuentemente aparece en este tipo de suelos. Es decir que, inicialmente, los podzoles se definieron con respecto a su morfología, basándose en la existencia de un horizonte eluvial, sin discriminar el proceso de formación del mismo. Con el tiempo, la certeza de la relación entre los horizontes eluviales y los iluviales provocó una revisión del concepto inicial, y el establecimiento de una distinción entre los suelos con iluviación de arcillas y los que presentan migración de otros compuestos (orgánicos o inorgánicos) como los podzoles. La podzolización figura en todos los sistemas de clasificación de suelos, con definiciones semejantes en todos ellos excepto en el sistema ruso (Buurman, 1984). En este trabajo utilizaremos la definición de podzol de la IUSS, Grupo De Trabajo WRB (2007), según la cual un podzol está caracterizado por la presencia de un horizonte spódico (del Gr. spodos, ceniza de leña) que es un horizonte subsuperficial que contiene sustancias iluviales amorfas compuestas de materia orgánica y aluminio, con o sin hierro. Los materiales iluviales se caracterizan por una alta carga pH dependiente, y elevadas superficie específica y retención de agua. Así, el proceso de podzolización incluirá todos los mecanismos y reacciones implicadas en la formación de un horizonte spódico, que son la acumulación de materia orgánica en el horizonte superficial, lavado y acidificación de los horizontes eluviales, alteración mineral, translocación de compuestos orgánicos, Al y Fe y la acumulación de una compleja mezcla de componentes de bajo grado de orden, entre los que se incluyen complejos metal-humus y/o aluminosilicatos no cristalinos.

### **Ecología de la podzolización**

Las condiciones climáticas condicionan el progreso de la podzolización (Schäetzl y Isard, 1996; Lundström *et al.*, 2000). Los podzoles son el tipo de suelo dominante en la zona boreal, pero se desarrollan también en otras latitudes, si los demás factores edafogenéticos son favorables. La existencia, al menos durante algunos meses, de un excedente hídrico disponible para la percolación determina la distribución geográfica de los podzoles. Un déficit en la precipitación evita la lixiviación de sustancias solubles y, por lo tanto, el proceso de podzolización se ve fuertemente limitado en estas condiciones, mientras que una precipitación suficiente conducirá a descalcificación, acidificación y podzolización en un suelo bien drenado; más rápidas cuanto mayor sea el exceso de precipitación. Asumiendo un régimen hídrico similar, la descomposición de la materia orgánica variará en relación a la temperatura del suelo. Por lo tanto, la formación de los podzoles tiene también un componente estacional (Schäetzl, 1990).

El desarrollo de un podzol es más probable sobre materiales de partida de textura franco-arenosa o más gruesa (Steila y Pond, 1989), formados por minerales cuyos productos de alteración son ácidos (cuarzo, feldespatos, micas) y con escaso contenido en arcillas. Estos materiales porosos permiten la migración de agua, solutos y coloides orgánicos y minerales. Según Chesworth (1973), el efecto del material de partida en el desarrollo de un podzol disminuye con el tiempo, a medida que el sistema se aproxima al residual. Su formación se ve favorecida por una vegetación acidificante, de coníferas o matorral (Buol *et al.*, 1989; Nornberg, 1993), aunque también pueden desarrollarse bajo vegetación caducifolia (Dimbley y Gill, 1955). Este tipo de vegetación representa una fuente de materia orgánica en la que los productos de la descomposición favorecen el desarrollo rápido de los podzoles. Incluso existen especies (*Agathis australis*, *Tsuga canadensis*) que se caracterizan por tener una gran capacidad podzolizante, a consecuencia de la composición química de la hojarasca que producen. Adicionalmente, el uso del suelo puede tener también una importancia significativa en el desarrollo de los podzoles, en la medida que afecta a las condiciones edafogenéticas. Un cambio de uso del suelo puede producir tanto una aceleración de la podzolización (Dimbley, 1962; Willis *et al.*, 1995) como una despodzolización (Willis *et al.*, 1997).

Los podzoles se forman sobre formas topográficas diversas, tanto sobre pendientes fuertes, dando lugar a podzoles bien drenados, como sobre superficies llanas o pies de ladera, en cuyo caso pueden ser podzoles desde bien drenados a hidromorfos. También aparecerán podzoles con distintos grados de hidromorfía cuando existen capas cementadas que impiden el drenaje, manteniendo una capa freática colgada, que provocará rasgos de reducción en el suelo.

En suelos con temperaturas altas, como en regiones tropicales, las condiciones hidromorfas son fundamentales para que se produzca el proceso de podzolización, impidiendo la actividad microbiana y aumentando el tiempo de residencia de la materia orgánica (Buurman y Jongmans, 2002, 2005). Esto favorece el mantenimiento de la estabilidad estructural y la preservación de los suelos que tienen condiciones de saturación hídrica la mayor parte del año (Andriess, 1969).

La velocidad a la que se forman los podzoles es difícil de determinar. El proceso de formación en latitudes altas surge de forma natural tras la glaciación (9000-13000 años BP) y la evolución del ecosistema hacia bosque boreal. En zonas más



meridionales, la deforestación del bosque y la posterior ocupación de éste por coníferas y matorral, parecen haber favorecido la podzolización. En ciertas áreas, este proceso antrópicamente inducido habría comenzado hace unos 3000 años (Dimbley, 1962).

La tasa de formación de podzoles ha sido estudiada mediante cronosecuencias: según Ugolini (1968) el tiempo de formación necesario para el desarrollo de un horizonte eluvial sobre material morrénico en Alaska es de 150-250 años. En Vancouver, Singleton y Lavkulich (1987) encontraron que un horizonte spódico se diferencia en 350 años sobre arenas graníticas, en condiciones templadas e hiperhúmedas (3200 mm). En condiciones más secas y frías, se observa diferenciación de horizontes por el proceso de podzolización en 330-1000 años (Petäjä-Ronkainen *et al.*, 1992; Starr, 1991). Según Frazmeier y Whiteside (1963), para la diferenciación de un podzol en la cuenca del Lago Michigan son necesarios 8000 años, mientras que para Barret y Schaetzl (1992), son necesarios 4000-10000 años. En arenas calcáreas de la Bahía de Hudson, Protz *et al.* (1984) estimaron necesarios 2000-2500 años para la formación de un podzol.

### **Mecanismos de movilización-inmovilización de sustancias**

A pesar del gran número de estudios que existen sobre podzolización, algunas de las teorías que explican el proceso son contradictorias, y algunos aspectos fundamentales de la podzolización y de la variabilidad del proceso con relación a las condiciones ambientales precisan aún de investigación, tal y como se expone en muchos trabajos recientes sobre podzolización (van Hees, 2000; Lundström, 2000; Buurman *et al.*, 2005; Buurman y Jongmans, 2005; Sauer *et al.*, 2007; Buurman *et al.*, 2008).

En la actualidad, se discuten varios posibles mecanismos para explicar el proceso. La hipótesis clásica de adsorción-precipitación, también llamada teoría del fulvato (McKeague *et al.*, 1971, 1978; Petersen, 1976), propone que ácidos orgánicos de peso molecular relativamente alto liberados en el horizonte O forman complejos con Al y Fe, creando un horizonte eluvial E (Mokma y Buurman, 1982; Buurman y van Reeuwijk, 1984; Ugolini y Dahlgren, 1986; Lundström *et al.*, 1993; Van Hees *et al.*, 2000; Lundström *et al.*, 2000; Buurman y Jongmans, 2002, 2005). La inmovilización de estos compuestos en el horizonte iluvial se debería a un mecanismo de adsorción-precipitación de los complejos organometálicos, debido a un aumento suficiente de la relación metal/C (McKeague *et al.*, 1971, 1978; Petersen, 1976; Buurman, 1985; Nierop *et al.*, 2002; Jansen *et al.*, 2003), causada por la adición de nuevos átomos de metal a los complejos durante el transporte en profundidad, o bien por un incremento del pH (Buurman, 1984; Gustafsson *et al.*, 1995; Jansen *et al.*, 2005). La formación de productos inorgánicos ocurriría in situ por la decomposición de la materia orgánica acumulada en los horizontes B, liberando Al y Fe que reaccionan con el Si para formar materiales alofánicos (Buurman y van Reeuwijk, 1984). Recientemente, Buurman y Jongmans (2002, 2005) aportaron una nueva interpretación del proceso de acumulación de compuestos orgánicos. Según estos autores, la acumulación de materia orgánica en los horizontes B no es necesariamente debida a la saturación de los complejos orgánicos y co-precipitación. En suelos relativamente ricos, la materia orgánica disuelta se descompone rápidamente por la acción microbiana y la acumulación en los horizontes B está dominada por materia orgánica derivada de las raíces (materia orgánica polimórfica). En los suelos más pobres o hidromorfos, donde la actividad microbiana es inhibida por la acidez o la falta de oxígeno, sí pueden acumularse cantidades considerables de materia orgánica en forma de recubrimientos orgánicos monomórficos. La formación y crecimiento del horizonte E se debería a la solubilización de metales por la materia orgánica disuelta y la mineralización de la materia orgánica acumulada previamente que ha perdido la protección de los metales complejados.

Ugolini y Dahlgren (1986, 1991) propusieron una modificación de la teoría del fulvato, según la cual la formación de imogolita/alofana tendría lugar mediante la propia alteración in situ en el horizonte Bs debida a la liberación de ácido carbónico producido por la descomposición de los ácidos orgánicos, o por combinación de Si con el Al que se libera del ligando orgánico en su mineralización, en lo que se denomina teoría del fulvato-bicarbonato. Según estos autores, la parte superior del suelo (O, E y Bhs) está dominada por complejos organometálicos que se comportan de acuerdo con la teoría clásica, por lo tanto los complejos organometálicos son los responsables de la formación del horizonte Bhs. Sin embargo, en el compartimento inferior (Bs, BC y C), la alteración química in situ mediada por el ácido carbónico sería una fuente de Al, Fe y Si más importante que el transporte vertical (Dahlgren y Ugolini, 1989; Ugolini y Sletten, 1991). La dinámica del Al y Si estaría gobernada por el equilibrio con la imogolita y el hidrox-Al intercapa en los silicatos 2:1. Este mecanismo sería particularmente importante en suelos desarrollados sobre materiales fácilmente alterables (por ejemplo tefras volcánicas) y con altas pCO<sub>2</sub> en el horizonte spódico, y con un pH>5, para que el ácido carbónico tenga una mayor capacidad de alteración que los ácidos orgánicos.

En la teoría de la biodegradación, los ligandos orgánicos, principalmente ácidos orgánicos de bajo peso molecular, son descompuestos microbiológicamente durante la migración en profundidad, liberando Fe y Al iónicos que precipitan formando fases inorgánicas Al-Si-OH y Fe-OH como materiales alofánicos (ITM) y ferrihidritas en los horizontes E y B (Aristovskaya y Zykina, 1977; Lundstrom, 1993; Lundstrom *et al.*, 1995). Los compuestos orgánicos de mayor peso molecular pueden ser adsorbidos en estas superficies minerales secundarias previamente precipitadas. Posteriormente a su acumulación en el spódico, se puede producir también la transformación y mineralización de los productos orgánicos, liberando Al y Fe que dan origen a minerales secundarios de mayor o menor cristalinidad (Buurman et van Reeuwijk, 1984; Lundström *et al.*, 1995; Gustaffson *et al.*, 1995), lo que impediría grandes acumulaciones de materia orgánica en el spódico.

Existe, además, otra teoría que prescinde del papel de los compuestos orgánicos en el transporte de metales. Ésta postula que los ITM son precipitados en el horizonte B a partir de soles inorgánicos (Al-Si-OH) móviles que se forman a menores profundidades (Farmer, 1979; Anderson *et al.* 1982). Según esta hipótesis el Al y el Si son liberados de los minerales mediante meteorización en el horizonte eluvial (E) y migran en disolución como complejos hidroxialuminio-silicato positivamente cargados (protoimogolita) con una relación Al/Si  $\approx 2$  (formados a concentraciones de Si de 35-100  $\mu\text{M}$ ). Estos soles precipitan como ITM cuando el pH es suficientemente elevado (Farmer *et al.*, 1980, 1981, 1982; Farmer, 1984, 1987; Farmer y Lumsdon, 1994, 2001). En este caso la acumulación orgánica sería posterior, mediante interacción entre las sustancias orgánicas percoladas y los ITM formando un horizonte Bh en la parte superior del horizonte B, mediante la precipitación de coloides orgánicos negativamente cargados procedentes del horizonte A o de la base del O que serían adsorbidos por la imogolita previamente iluviada. La disminución de pH debido a la acumulación de ácidos fúlvicos produciría la redisolución de la imogolita (Farmer, 1979) y el Si sería liberado de nuevo, por lo que a medida que los horizontes E y Bh se desarrollan, los ITM precipitan a mayores profundidades (Anderson *et al.*, 1982).

Buurman y van Reeuwijk (1984) discuten esta última interpretación, argumentando que el fuerte efecto complejante de los ácidos orgánicos no permite la formación de aluminosilicatos en el horizonte O/A. Este efecto de las sustancias orgánicas fue demostrado en experimentos de laboratorio por Inoue y Huang (1986, 1990), e incluso Farmer (1980) afirma que la competencia entre los ácidos fúlvicos y el Si por formar complejos con el Al disuelto está claramente a favor de los ácidos fúlvicos. Lundström *et al.* (2000b) argumentan, además, que el pH bajo de los horizontes O, A y E inhibe la formación de ITM.

A pesar de esta controversia, la movilización de sustancias desde los horizontes superficiales hasta el spódico es común a todas las hipótesis sobre podzolización y, probablemente, la coexistencia de todas estas teorías diferentes tiene su origen en que los procesos mediante los que se lleva a cabo la podzolización son dependientes de las condiciones ambientales. Así, Buurman y Jongmans (2005) asumen que la inmovilización por saturación de compuestos orgánicos ocurre en todos los horizontes spódicos, mientras que la debida a descomposición de la materia orgánica o precipitación de aluminosilicatos formando compuestos alofánicos es más efectiva en podzoles boreales que en no boreales. Kodama y Wang (1989) y Mossin *et al.* (2002) observaron una menor abundancia de aluminosilicatos amorfos en los podzoles más meridionales de transectos latitudinales en Canadá y Escandinavia. Andriess (1969) observó que la podzolización en zonas tropicales es fuertemente dependiente de las condiciones hidromorfas. Por este motivo, es importante la comparación de la podzolización en distintos ambientes, y tratar de identificar los mecanismos comunes y los diferenciadores en las zonas boreal, templada y tropical.

### **Fraccionamiento de Al, Fe y Si**

El esquema de fraccionamiento químico sugerido por McKeague *et al.* (1971), que se basa en procedimientos de extracción selectiva mediante ditionito-citrato-Na, oxalato amónico-ácido oxálico y pirofosfato-Na, ha sido ampliamente aplicado en la caracterización de distintos tipos de suelos (Blume y Schwertmann, 1969). Se trata de reactivos cuya aplicación permite extraer las diferentes formas en las que un elemento está presente en la fracción sólida del suelo. Estudios de esta naturaleza son útiles y muchas veces suficientes para la evaluación de la (in-)movilización de compuestos orgánicos de Al y Fe (Sauer *et al.*, 2007) e inorgánicos de Si, Al e Fe (Anderson *et al.*, 1982), en los estudios de translocación de elementos y descripción del grado de evolución de podzoles y suelos podzólicos (Mokma y Buurman, 1982; Parfitt y Childs, 1988; Paterson *et al.*, 1993; Skjemstad *et al.*, 1992a; Lundström *et al.*, 2000; Jansen *et al.*, 2005). Esta aproximación permite una división semicuantitativa de las fases secundarias de Fe y Al en cristalinas, inorgánicas amorfas y orgánicas. Junto con otras

variables tales como el carbono soluble en pirofosfato-Na, estas fracciones de Al y Fe han sido usadas para cuantificar el alcance e intensidad de la podzolización (McKeague *et al.*, 1983) e incluso el Al extraído en oxalato amónico-ácido oxálico es uno de los requisitos incluidos en la definición del horizonte spódico en los sistemas de clasificación de uso más extendido.

No obstante, la especificidad de las extracciones selectivas ha sido puesta en entredicho en multitud de estudios. La extracción mediante ditionito-citrato-Na ( $\text{Na}_2\text{O}_4\text{S}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ) (Holmgren, 1967) combina la acción de un complejante y un reductor. Este método de extracción proporciona una buena estimación de la cantidad de Fe libre total que está presente en los suelos (Mehra y Jackson, 1960; Farmer *et al.*, 1983), lo que incluye la solubilización de óxidos y oxihidróxidos de Fe bien cristalizados, las formas de Fe de baja cristalinidad y también las formas unidas a la materia orgánica. Sin embargo, el ditionito-citrato no se considera un extractante específico de las formas de Al (McKeague *et al.*, 1971) a pesar de tener un ligero efecto sobre aluminosilicatos paracristalinos como alofana e imogolita (Farmer *et al.*, 1983). Así pues, el Al extraído con ditionito-citrato podría ser entendido como formas de este elemento asociado al Fe libre total. Esto se observa en los trabajos de Farmer *et al.* (1983) y Paterson *et al.* (1993), quienes encontraron que en muchos suelos el ditionito era menos efectivo en la extracción de Al y Si que el oxalato, particularmente en el horizonte B (Paterson *et al.*, 1993). La extracción con NaOH (Borggaard, 1985) proporciona una estimación del total del Al y Si libres, incluyendo compuestos cristalinos de estos elementos (Wada, 1980; Darke y Walbridge, 1994). Se conoce su capacidad de actuación sobre formas cristalinas de la gibbsita y filosilicatos 1:1 de baja cristalinidad (Wada, 1980; Darke y Walbridge, 1994), que es debida al elevado pH del extractante.

La extracción con oxalato amónico ácido ( $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) (Blakemore, 1983), se basa en el pH ácido del extractante y en su poder complejante para extraer Al de complejos coloidales. Ha sido comúnmente utilizada para extraer compuestos inorgánicos aluminicos de bajo grado de orden, como oxihidróxidos y alofana e imogolita (Parfitt, 1989; García-Rodeja, *et al.*, 2004), y Al aluminio ligado a materia orgánica (McKeague y Day, 1966; McKeague *et al.*, 1971; Wada, 1977 y Theng *et al.*, 1982). A pesar de que es el reactivo más ampliamente utilizado para la extracción selectiva de formas de bajo grado de orden, también presenta ciertos problemas de especificidad. Taylor y Schwertmann (1974) y Evans y Wilson (1985) han demostrado que puede disolver magnetita y maghemita, mientras que la lepidocrocita puede ser parcialmente soluble en las condiciones de extracción (Barral, 1987), y puede atacar la estructura de filosilicatos 1:1 de bajo grado de cristalinidad o muy pequeño tamaño de partícula y filosilicatos 2:1 cloritizados. Para determinados suelos representa el "pool" de Al reactivo, con potencial para regular la solubilidad del Al en disolución (Takahashi *et al.*, 1995) y proporciona una estimación razonable del total de Al translocado en el suelo (Childs *et al.*, 1983). El Fe extraído en oxalato se relaciona con la disolución total o parcial de ferrihidrita, (Farmer *et al.*, 1983), además del Fe complejoado a la materia orgánica (McKeague *et al.*, 1971). Este extractante también puede disolver formas cristalinas, lepidocrocita, maghemita y magnetita, en ocasiones a consecuencia de la fotorreducción del oxalato amónico debido a condiciones incorrectas de uso, lo que puede conducir a una sobreestimación del Fe no cristalino y complica la interpretación del contenido de Fe extraído con oxalato en algunos suelos (Baril y Bitton, 1969). A pesar de estos inconvenientes, es la extracción más selectiva en la disolución de componentes de bajo grado de orden (Parfitt y Childs, 1988; García-Rodeja, 1983) y se considera una estimación del Al, Si, y Fe reactivos. Los valores de Al y Fe extraídos en oxalato se utilizan en la identificación de horizontes spódicos de IUSS-World Reference Base for Soil Resources y Keys to Soil Taxonomy-USDA y para la estimación del contenido en alofana e imogolita en suelos y arcillas, teniendo en cuenta las cantidades de Al asociado a compuestos orgánicos. En general, el Al extraído con oxalato amónico puede considerarse como la fracción de Al de la fase sólida del suelo cinéticamente más lábil y que es susceptible de participar en los procesos de neutralización de ácidos.

La utilización de extractantes selectivos para la disolución de Al y Fe ligados a materia orgánica está sujeta a mayor controversia. El pirofosfato sódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) (Bascomb, 1968) es considerado por algunos autores como un extractante del total Al y Fe en compuestos organometálicos (McKeague, 1967; Childs *et al.*, 1983; Farmer *et al.*, 1983; Shoji y Fujiwara, 1984) debido a su pH alcalino, incluyendo a los oxihidróxidos asociados a materia orgánica (McKeague y Schuppli, 1982; Kaiser y Zech, 1996; Drabek *et al.*, 2003) y parece funcionar especialmente bien sobre los complejos ácido fúlvico-Al (Barral, 1987). Estos compuestos son muy frecuentes en los horizontes spódicos, y por lo tanto el pirofosfato se consideró un buen extractante de materiales orgánicos en esos horizontes (Mokma, 1983). McKeague *et al.* (1971) mostraron mediante estudios con compuestos sintéticos que el Fe extraído por pirofosfato es mayoritariamente orgánico, hecho también constatado por Farmer *et al.* (1983) en muestras de imogolita y proto-imogolita sintéticas y horizontes spódicos (Bs) con bajo contenido de carbono (0,7%). En estos estudios, el pirofosfato fue selectivo para complejos orgánicos de Al y Fe, discriminándolos de forma efectiva de fases inorgánicas. Sin embargo, se han encontrado problemas de especificidad del

extractante ya que parece solubilizar algunos componentes inorgánicos lábiles no cristalinos, no asociados a materia orgánica (Kononova y Belchikova, 1970; Soon, 1993; Kaiser y Zech, 1996), e incluso gibbsita, con lo que el contenido de Fe y Al asociados a materia orgánica puede ser sobreestimado. También Higashi *et al.* (1981) y Jeanroy y Guillet (1981) demostraron que tanto formas orgánicas como inorgánicas de Fe de bajo grado de cristalinidad pueden ser simultáneamente extraídas por el pirofosfato. Además, en horizontes spódicos con altos contenidos de materia orgánica, el pirofosfato puede disolver óxidos de hierro cristalinos (Jeanroy y Guillet, 1981), y promover la dispersión de arcillas en suelos arcillosos (McKeague, 1967). En vista de esta comprobada falta de selectividad, Oates y Kamprath (1983) han sugerido, para determinados suelos y horizontes, que para la adecuada caracterización del Al complejoado a materia orgánica, son más efectivos extractantes no tamponados de cloro, como  $\text{CuCl}_2$  (Hargrove y Thomas, 1981) y  $\text{LaCl}_3$  (Bloom *et al.*, 1979).

Por otra parte, los restos orgánicos frescos, así como algunas fracciones húmicas, no son solubles en pirofosfato. Esto provoca que las cantidades de Al y Fe solubilizados por el pirofosfato-Na en los horizontes en los que abundan estas fracciones (particularmente en los horizontes O) estén subestimadas. Los metales extraídos con pirofosfato-Na en estos horizontes no representan el total de los metales adsorbidos por la materia orgánica, sino la cantidad de metales que se encuentran asociados a materia orgánica disuelta y, por lo tanto, las cantidades de metal extraídos no son comparables a las de los horizontes minerales.

### **Fraccionamiento extendido de los compuestos organoaluminicos.**

Debido a la gran diversidad en la naturaleza química de los compuestos metal-humus en podzoles, parece insuficiente el uso de una sola extracción para caracterizar los complejos organometálicos. Desde este punto de vista, el uso de extracciones no secuenciales con disoluciones de sales de cloro no tamponadas ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{KCl}$ ) ha sido útil para estimar el contenido de complejos organoaluminicos según el grado de estabilidad de los enlaces entre el metal y los radicales orgánicos. García-Rodeja *et al.* (2004) usaron estas extracciones para estudiar los complejos Al-humus en suelos desarrollados sobre materiales volcánicos y Matus *et al.* (2008) aplicaron este mismo procedimiento para obtener información sobre el fraccionamiento del Al en Andosoles, Ultisoles, Alfisoles y Umbrisoles.

Juo y Kamprath (1979) fueron los primeros en proponer el  $\text{CuCl}_2$  0,5M como un extractante de Al potencialmente reactivo en suelos ácidos. El Cu se une a los grupos funcionales de la materia orgánica formando complejos de esfera interna y, además, el pH fuertemente ácido de la disolución ( $\text{pH} \approx 3$ ) favorece la extractabilidad del Al. El  $\text{CuCl}_2$  se ha considerado un extractante válido de Al ligado a complejos orgánicos de estabilidad media y baja y ha demostrado ser efectivo para la extracción de estas formas de Al de esfera interna pero no quelatos (Juo y Kamprath, 1979; Urrutia *et al.*, 1988, 1995). Sin embargo, también puede, al menos parcialmente, extraer Al-intercapa y de la superficie de los minerales de arcilla (Hargrove y Thomas, 1984), presumiblemente debido a la despolimerización inducida por el pH del extractante (Juo y Kamprath, 1979; Soon, 1993).

Bloom *et al.* (1979b) y Hargrove y Thomas (1981) propusieron el uso de  $\text{LaCl}_3$  (0,33M) para la extracción de Al asociado a materia orgánica. Según este método, el  $\text{LaCl}_3$  parece extraer Al de complejos orgánicos de esfera externa, y de los de esfera interna menos polimerizados e hidroxilados (Darke y Walbridge, 1994) cuando el contenido en materia orgánica del horizonte no es muy elevado, por lo que se considera un extractante efectivo para extraer Al ligado a materia orgánica en complejos organo-aluminicos lábiles (Bloom *et al.*, 1979). Cuando se trata de horizontes de muy bajo o nulo contenido en materia orgánica, el  $\text{LaCl}_3$  sólo extrae Al intercambiable (Urrutia *et al.* 1988, 1995). Comparando los dos extractantes, Oates y Kamprath (1983a) observaron que  $\text{CuCl}_2$  (0,5M) fue más efectivo en la extracción de Al de complejos orgánicos que  $\text{LaCl}_3$  0,33M. Este último posiblemente disuelve un contenido de Al que está relacionado con la acidez titulable y, por lo tanto, con el requerimiento de Ca de los suelos ácidos, tal y como constatan Hargrove y Thomas (1984).

El Al extraído con  $\text{KCl}$  1M (García-Rodeja *et al.*, 2004), además de ser el método común para extraer Al del complejo de intercambio (Shuman, 1990; Dahlgren y Walker, 1994; Takahashi y Dahlgren, 1998), es utilizado como criterio tanto para predecir el requerimiento de Ca en suelos ácidos (Oates y Kamprath, 1983ab; Hargrove y Thomas, 1984; Takahashi y Dahlgren, 1998) como en algunos sistemas de clasificación de suelos (Gillman y Sumpter, 1985). Su interpretación, sin embargo, fue cuestionada para suelos de carga variable (Amedee y Peech, 1976; Wada, 1987; Dahlgren y Walker, 1994) y específicamente para aquellos dominados por complejos Al-humus como los podzoles (Lee *et al.*, 1988; Dahlgren y Walker, 1994; Takahashi *et al.*, 1995; Takahashi y Dahlgren, 1998), ya que subestima el contenido de Al intercambiable, responsable de la acidez en los suelos de carga variable (Wada, 1987).



García-Rodeja *et al.* (2004) propusieron que la eficiencia de las extracciones selectivas de Al ligado a materia orgánica en suelos ándicos sigue la siguiente secuencia:  $KCl < LaCl_3 < CuCl_2 < Na_4P_2O_7$ , de tal forma que estos extractantes permiten estimar la cantidad de complejos organoaluminicos de baja, media y alta estabilidad, mediante las diferencias entre ellos (Urrutia *et al.*, 1995).

### ***Necesidad de un estudio de alta resolución vertical***

La relevancia de la naturaleza, cantidad y reactividad de las distintas formas de Fe y Al en los suelos podzolicos y su papel en la edafogénesis, hace necesaria una investigación detallada de estos compuestos. Tradicionalmente, el estudio de su distribución y las interpretaciones obtenidas a partir de ellos han estado limitadas por el uso de una o dos muestras de cada horizonte de suelo identificado en el campo, de tal forma que los resultados obtenidos no son necesariamente indicativos de la magnitud de los procesos, o en el mejor de los casos ofrecen resultados promedio, obviando las variaciones intrahorizonte. La utilización de un muestreo sistemático de alta resolución nos permite una base de datos amplia y detallada que facilita una interpretación más realista de la podzolización y su variabilidad, dada la continuidad vertical intrínseca al proceso, y le confiere significación estadística a los resultados obtenidos.

### ***Objetivos***

En este capítulo se presentan los resultados de estudio de siete podzoles de distintas latitudes. Dos de ellos desarrollados en ambiente boreal (SVT), ambos sobre el mismo material de partida, bajo la misma cubierta vegetal y condiciones climáticas. El tiempo de evolución también es idéntico y sólo difieren en las condiciones de drenaje. Otros dos suelos fueron muestreados en la zona templada (ACB), ambos desarrollados bajo idénticas condiciones, salvo leves diferencias en la microtopografía. Por último, se estudiaron tres suelos formados en ambiente tropical (BTG), sobre sedimentos marinos de naturaleza cuarzosa de dos formaciones litorales distintas, una de ellas pleistocena y otra holocena, aunque con una composición mineralógica similar. Los tres perfiles presentan el mismo tipo de vegetación y la hidrología y el tiempo de formación se consideran en este caso los principales factores diferenciadores. El objetivo es contribuir al conocimiento de los procesos de podzolización bajo distintas condiciones, intentando identificar los mecanismos que la producen, los factores que afectan a la intensidad del proceso y el tipo de compuestos que intervienen, mediante el estudio con alta resolución vertical del fraccionamiento de Al, Fe y Si, utilizando las extracciones selectivas tradicionales (McKeague *et al.*, 1971) y ampliando el estudio del fraccionamiento del Al mediante el uso extractantes de las fracciones de complejos organoaluminicos según su grado de estabilidad. Los resultados obtenidos se discuten para cada uno de los tres ambientes: boreal, templado y tropical, y también se lleva a cabo la comparación del proceso de podzolización desde un punto de vista latitudinal, es decir, identificando similitudes y diferencias entre las tres zonas, con el fin de ayudar a la identificación de un patrón geográfico de los mecanismos que la producen.

## 1.2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 1.2.1 Características de los suelos estudiados.

#### SUELOS DE LA ZONA BOREAL: SVT-I Y II

SVT-I y II son podzoles desarrollados en las condiciones climáticas de la podzolización. Se localizan en el área de estudio de la Svartberget Forest Research Station, a 55 km al NW de Umea, en la parte septentrional de Suecia (figura 1.1), en el área perteneciente a la región boreal de bosque de coníferas. En ella, la deglaciación se produjo aproximadamente hacia el 9400 cal BP. En Escandinavia, los efectos de la última glaciación, la elevación isostática del terreno y las consiguientes fases marinas o lacustres han tenido un efecto decisivo en la distribución de tamaño de la fracción inorgánica de los suelos y, en consecuencia, también en cierta medida en la composición mineralógica (Ilvesniemi *et al*, 2000). El till glaciario fue transportado por la acción del hielo y, posiblemente, una parte de las partículas más pequeñas ha sido eliminada durante el rápido levantamiento del terreno y el desplazamiento de la línea de costa. La mayor parte de los suelos de Suecia se desarrollan sobre estos materiales.

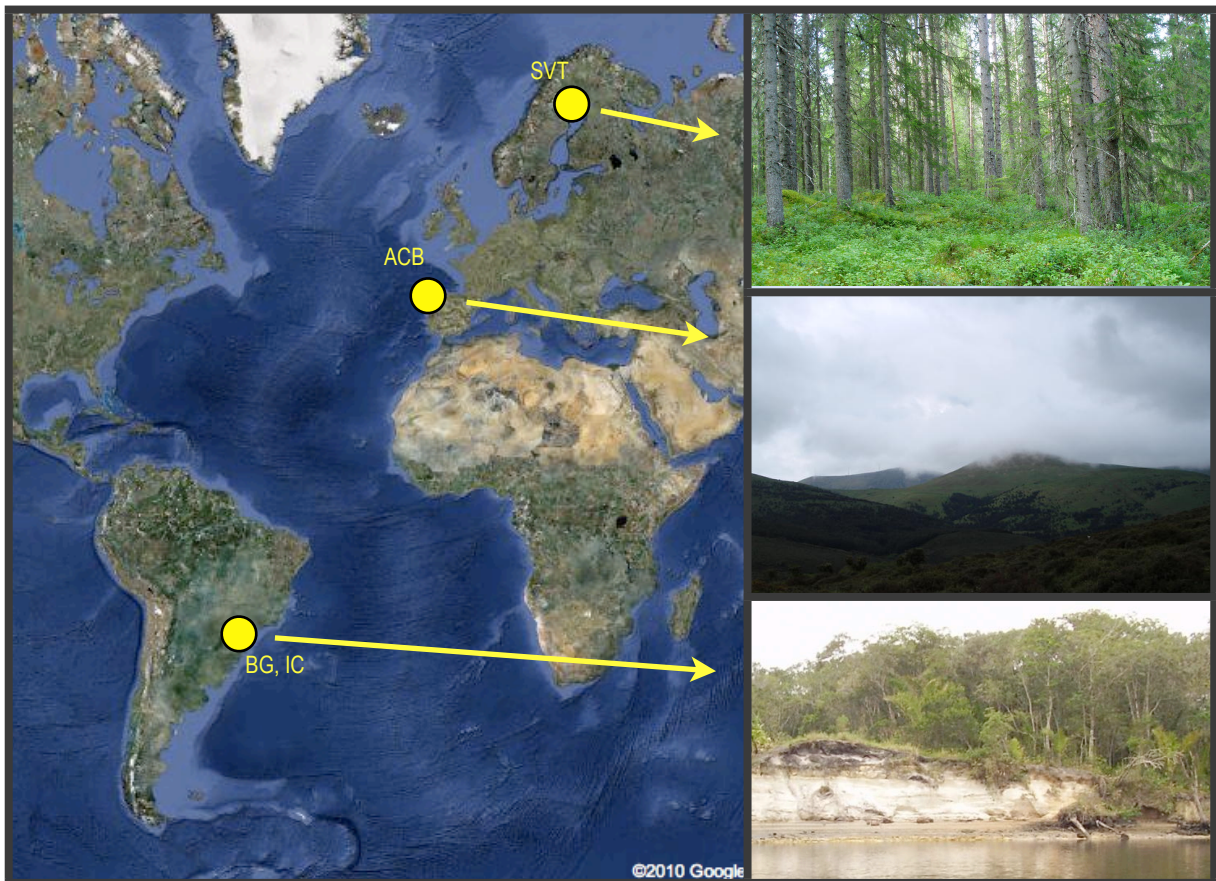


Figura 1.1. Localización geográfica de los suelos estudiados y apariencia general de las áreas de muestreo.

El sitio de muestreo se encuentra aproximadamente a 50 km de la costa del Mar Báltico, a 250-310 metros de altitud. La composición mineralógica del till en este punto incluye cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas y micas, además de algunos minerales félicos como anfíboles y piroxenos que derivan de las rocas ultrabásicas. La roca subyacente es de tipo gneísico, formada a partir de sedimentos con plagioclasa y biotita, y con capas de pizarras con cierto contenido en sulfuros. También existen en la zona algunas formaciones de poca extensión de rocas ultrabásicas metamórficas y granitos. Tanto el gneis como el granito son de tipo intermedio, con respecto a la resistencia a la alteración.

El clima se define como subártico húmedo (Db) según la clasificación de Köppen. Los datos climáticos son recogidos en la Svartberget Research Station, que se localiza aproximadamente a 1 km del sitio de muestreo. La precipitación anual

acumulada en esta zona es de 590 mm (Ilvesniemi *et al.*, 2000), de la que aproximadamente un 40% es en forma de nieve. La temperatura media anual es de 1.4° C, con una media de -10.6° C en enero y de 14.3° C en julio (Ilvesniemi *et al.*, 2000). La estación vegetativa, con 5° C como valor umbral, dura una media de 141 días, desde mayo a septiembre (Degermark, 1995).

La localización y características morfológicas principales de los suelos SVT se ilustran en las figuras 1.1 y 1.2. Estos suelos fueron muestreados y previamente caracterizados por Klaminder *et al.* (2006). Las condiciones de drenaje son buenas en SVT-I y moderadamente buenas en SVT-II debido a su posición topográfica de pequeña vaguada (Klaminder *et al.*, 2006). La vegetación en el punto de muestreo es forestal de abetos, pinos y algunos abedules (*Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Betula pendula*) y sotobosque con diversos matorrales y musgos (*Empetrum* sp, *Vaccinium* sp, *Pleurozium schreberi*). La formación de estos suelos comenzó hace unos 9000 años (Klaminder *et al.*, 2006). El suelo SVT-I se clasifica como Podzol háplico y el SVT-II como Podzol cárbico (IUSS-WRB, 2006).

Se recogieron muestras cada 2 cm hasta una profundidad de 45 cm y cada 5 cm desde este punto hasta la base (SVT-I: 38 muestras, SVT-II: 28 muestras). El perfil SVT-I tiene 125 cm de potencia. El horizonte superficial es un O de 5 cm de espesor, bajo el cual se desarrolla un E álbico de 10 cm. El horizonte spódico (Bs) que le subyace tiene 30 cm de espesor y, por debajo de éste hasta 85 cm de profundidad, se describe un Bw, que pasa progresivamente a C. El SVT-II tiene un horizonte O de 14 cm de espesor, sobre un E álbico de 17 cm. Por debajo, hay un horizonte spódico de 41 cm de potencia, con un subhorizonte Bhs de 19 cm. Las capas inferiores son un Bw/C de 15 cm y un C, que llega hasta los 90 cm de profundidad.

En zonas boreales, el predominio de los podzoles sobre otros tipos de suelos ha provocado que el proceso de podzolización haya sido estudiado profusamente (Tamm, 1920; Gustafsson *et al.*, 1995; van Hees, 2000; Lundström, 2000; Mokma, 2004). En concreto, algunas propiedades de los suelos SVT-I y II fueron estudiadas por Klaminder *et al.*, (2006) y hay numerosos trabajos sobre los suelos y las condiciones de la edafogénesis en la Svartberget Research Station (Ilvesniemi *et al.*, 2000; Lundström *et al.*, 2000).

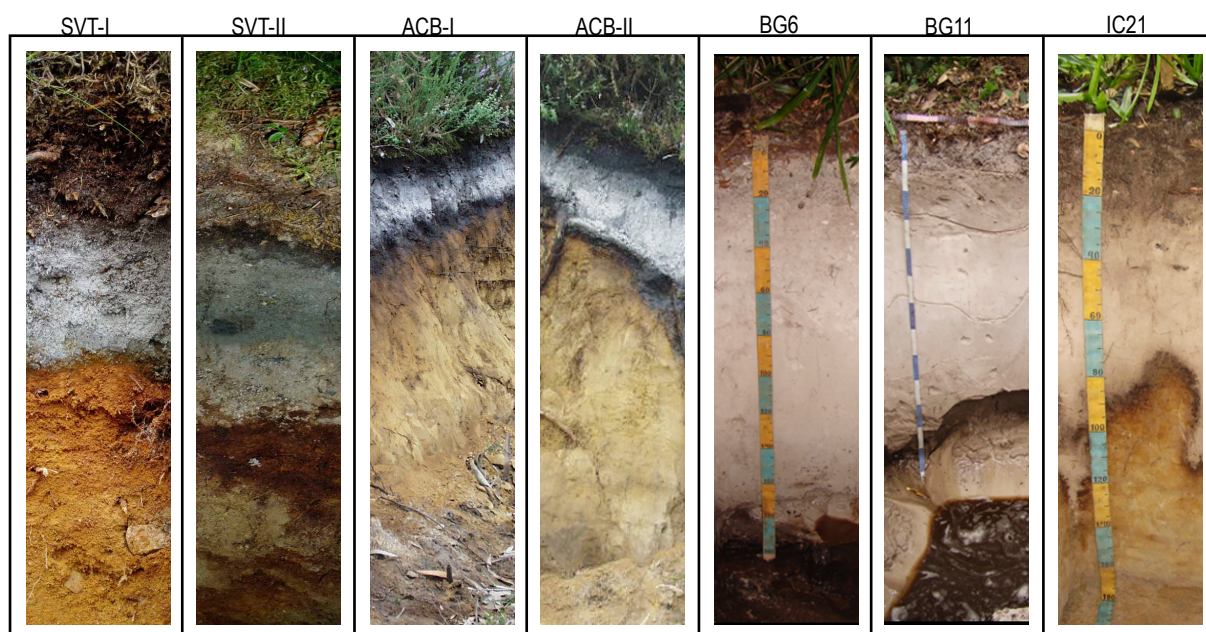


Figura 1.2. Podzoles estudiados, de izquierda a derecha: SVT-I (Podzol Háptico), SVT-II (Podzol Cárbico), ACB-I (Podzol Umbrico), ACB-II, (Podzol Háptico), BG6 (Podzol Orsteinico), BG11 (Podzol Háptico), IC21 (Podzol Háptico) (USS-WRB, 2006).

#### SUELOS DE LA ZONA TEMPLADA: ACB-I Y II

ACB-I y ACB-II, son suelos intrazonales, de climas templados en latitudes medias. Los perfiles ACB se sitúan en el Monte Acibro, en la Serra de O Xistral, en las Serras Septentrionais de Galicia. (figura 1.1) Litológicamente, estas montañas están constituidas por materiales predominantemente metamórficos (pizarras, esquistos, paraneises, cuarcitas) en su mitad

occidental y por rocas graníticas (afloramientos de Monseibane y A Toxiza) en la oriental. El sector culminante de la sierra de O Xistral se corresponde con rocas cuarcíticas muy resistentes: ortocuarcita del Xistral (Parga Pondal y Aleixandre, 1966). Como consecuencia de la evolución tectónica, pero sobre todo de la dinámica periglacial del final del Pleistoceno, la mayoría de las vertientes aparecen regularizadas por una capa de sedimentos más o menos potente, cuya composición litológica y mineralógica está directamente relacionada con los procesos de meteorización previos y con la dinámica geomorfológica de las últimas etapas frías del Cuaternario.

El clima se define como templado húmedo (Cs) según la clasificación de Köppen, con una elevada a muy elevada pluviosidad, frecuentes nieblas y régimen de temperaturas fresco o frío. Estas particulares condiciones climáticas unidas a las condiciones topográficas y la naturaleza del material de partida, dieron lugar a formaciones podzólicas en las zonas de ladera que permiten un buen drenaje. En las partes altas, con extensas zonas llanas, laderas suaves y depresiones creadas por la alteración del sustrato granítico en las que el drenaje es deficiente, aparecen grandes extensiones de áreas turbosas e higróturbosas.

Los suelos ACB se desarrollaron sobre un coluvio cuarcítico cuaternario (ortocuarcitas del Xistral). Se encuentran a 450 m snm en posición topográfica de media ladera, con una pendiente escarpada. En este lugar la vegetación predominante es eucaliptal (*Eucalyptus globulus*) y sotobosque de matorral (*Ulex europaeus*, *Calluna vulgaris* y *Erica* sp.) y algunos briófitos. La precipitación anual acumulada es de 1250 mm, con una baja estacionalidad pluviométrica, y abundantes nieblas de irradiación durante todo el año. La temperatura media anual es de 11°C y la media de los meses de invierno es de 4-6° C (Martínez Cortizas y Pérez Alberti, 1999). El drenaje es bueno en ambos suelos. Su formación podría haber comenzado hace unos 8500 años (Moares Domínguez, 1997). El suelo ACB-I se clasifica como Podzol Úmbrico, y el ACB-II como Podzol Háplico (IUSS -WRB, 2006).

Las muestras se tomaron de manera continua, en secciones de 5 cm de espesor (ACB-I: 28 muestras, ACB-II: 21 muestras). El suelo ACB-I tiene 140 cm de potencia (figura 1.2), con un horizonte A úmbrico de 25 cm bajo el que aparece un horizonte E álbico bien desarrollado, de 25 cm de espesor. A éste le subyace un horizonte spódico, de 50 cm de espesor, y cuyos primeros 15 cm se pueden clasificar como Bh y el resto como Bhs. Por debajo se encuentra un horizonte Bw y un BwC. El suelo ACB-II, tiene 140 cm de espesor, cuyos primeros 15 cm son un horizonte A ócrico. Bajo él se observa un horizonte E álbico de 20 cm de espesor, que suprayace a un spódico, con 45 cm de espesor, cuyos 5 cm superiores se clasifican como Bh. y el resto como Bhs. Bajo el spódico se observa un Bw de 15cm, y el BwC hasta 140 cm de profundidad.

La podzolización en zonas templadas ha sido ampliamente estudiada (Petersen, 1976; De Coninck, 1980; Anderson, 1982; Farmer, 1982; Mokma y Buurman, 1982; Curchesne, 1997; Sauer *et al.*, 2008). En Galicia, diversos autores se han ocupado del estudio de este proceso (Fábregas, 1960, Guitián Ojea *et al.*, 1964-1968, Guitián y Carballas, 1968, Alias *et al.*, 1968; Aguilar *et al.*, 1980; Macías, 1980, Chesworth *et al.* 1982; Macías *et al.* 1987, 1988, García Rodeja *et al.*, 1998, 2004), de la evolución edafogenética de estos suelos en áreas de montaña (Martínez Cortizas, 1996, Moares Domínguez *et al.*, 1996; Moares Domínguez, 1997) y de aspectos relacionados con la caracterización de formas extraíbles de Fe y Al (Nóvoa Muñoz *et al.*, 2002, 2006), acidificación (García-Rodeja y Macías 1984), y la micromorfología y mineralogía (García-Rodeja, 1985; Macías *et al.* 1987, 1988).

#### SUELOS DE LA ZONA TROPICAL: BG1, BG6 e IC21

BG6, BG11 e IC21, son suelos desarrollados en la zona tropical, situados en la costa del Estado de Sao Paulo (figura 1.1). Las características geológicas de esta zona están documentadas en los trabajos de Suguio y Martín (1976, 1978a). Las oscilaciones del nivel del mar durante el Cuaternario desempeñaron un importante papel en la evolución de la planicie costera donde se desarrollan los suelos estudiados, con dos eventos de variación del nivel del mar: el evento transgresivo-regresivo Cananéia y el evento transgresivo-regresivo Santos. El primero tuvo su pico de oscilación positiva máxima hace 120.000 años (BP), por lo tanto en el Pleistoceno. El evento de Santos es más reciente, del Holoceno, con su máximo positivo hace 5100 años (BP). Los depósitos de edad pleistocena asociados al evento transgresivo-regresivo Cananéia se llaman Formación Cananéia, sobre la que se desarrolla el suelo BG6 (Coelho, 2008), mientras que los de edad holocena (evento Santos) se denominan Formación Ilha Comprida (Suguio y Martín, 1976; Suguio y Martín, 1978a) y sobre ella se formaron los suelos BG11 e IC21 (Coelho, 2008). Ambas formaciones se componen de arena fina de cuarzo (hasta en un 98%, Coelho, 2008) muy seleccionada mineralógica y granulométricamente (Suguio y Martín, 1978). La vegetación es la denominada de restinga, que se compone de formaciones fuertemente condicionadas por el suelo arenoso, que aparece en



cordones litorales o planicies aluviales (restingas). Está representada principalmente por leguminosas, gramíneas, mirtáceas y lauráceas (Melo y Mantovani, 1994). El clima es de tipo tropical húmedo-superhúmedo (Af) conforme a la clasificación de Köppen. De acuerdo con los datos climáticos de la estación meteorológica del Departamento de Água e Esgoto – DAEE, la precipitación y la temperatura media anuales en el intervalo entre 1941 y 1970 fueron de 3200 mm y 24,8°C, respectivamente. En esta región, no hay estación seca definida, aunque la distribución anual de las lluvias revela una mayor concentración de la precipitación en los meses de verano (de enero a marzo), mientras que las precipitaciones más bajas ocurren en invierno (Santos, 1965).

El drenaje es limitado en el caso de los suelos BG6 y BG11, que presentan características hidromorfas debido a que tienen la capa freática próxima a la superficie. El suelo IC21 presenta una clase de drenaje buena, debido a su posición topográfica más elevada, circunstancia que provoca que la podzolización no sea activa en la actualidad (Coelho, 2008). El muestreo fue realizado tomando secciones de 10 cm de espesor (BG6: 20 muestras, BG11: 15 muestras e IC21: 25 muestras).

El suelo BG6 (Podzol ortsteínico según IUSS-WRB, 2006 y Espodossolo Humilúvico Órtico espessarênico, según la SiBCS, 2006, clasificado por Coelho, 2008) tiene 205 cm de espesor (figura 1.2). En la superficie se observa un horizonte A de 15 cm de potencia. Bajo éste, un horizonte E de gran espesor que llega hasta 153 cm de profundidad. A partir de este punto, se diferencia un horizonte spódico, que puede dividirse en un subhorizonte Bhg de 3 cm de espesor y dos subhorizontes Bh (Bh1 de 9 cm y Bh2 de 40 de potencia). Se observan, además, cementaciones tipo ortstein, de las que se tomaron dos muestras (Bhm1 y Bhm2). Estas cementaciones son poco permeables al agua de lluvia, lo que incrementa la acumulación de agua. Sin embargo, este perfil raramente permanece encharcado largos períodos de tiempo debido a la escorrentía lateral. La capa freática se detecta a 210 cm de profundidad. La edad del sedimento a 130 cm de profundidad, determinada por termoluminiscencia, es de  $150.000 \pm 13.500$  años (Coelho, 2008).

El suelo BG11 (Podzol háplico según IUSS-WRB, 2006 y Espodossolo Humilúvico Órtico espessarênico; según la SiBCS, 2006, clasificado y descrito por Coelho, 2008) tiene 180 cm de potencia. Presenta un horizonte A de 14 cm de espesor, seguido de un potente E (14-122 cm) y un spódico dividido en dos subhorizontes Bh (Bh1 hasta 140 cm y Bh2 desde 140 hasta 160) (figura 1.2). La capa freática aflora a 115 cm de profundidad, con lo que este perfil se encuentra en situación de encharcamiento la mayor parte del año. La edad del sedimento a 110 cm de profundidad, medida mediante termoluminiscencia, es de  $4800 \pm 1000$  años (Coelho, 2008).

El suelo IC21 (Podzol háplico según IUSS-WRB, 2006 y Espodossolo Humilúvico Órtico espessarênico; según la SiBCS, 2006, clasificado y descrito por Coelho, 2008) presenta un horizonte A de 31 cm de espesor seguido de un E de potencia variable (alcanza hasta 70-135 cm de profundidad) que se adentra en el B spódico que le subyace formando “lenguas” (figura 1.2). El spódico alcanza 136-168 cm y se subdivide en Bh, Bs1, Bs2 y Bs3, de profundidades y espesores irregulares. La capa freática aparece a 220 cm de profundidad, lo que, unido a la textura arenosa, facilita un buen drenaje y parece estar provocando el desmantelamiento del perfil. La datación por termoluminiscencia de una muestra a 55 cm de profundidad dio una edad de  $4800 \pm 1100$  años (Coelho, 2008).

Estos tres suelos fueron descritos y muestreados por Mauricio Rizzato Coelho, y más detalles acerca de sus características morfogénicas pueden ser consultadas en su Tesis Doctoral (*Caracterização e gênese de Espodossolos da planície costeira do Estado de São Paulo*, 2008) y sobre la zona en la que se encuentran en Martins (2009).

En Brasil, la literatura sobre podzoles es escasa. Destacan los estudios de suelos del bosque amazónico, realizados por Klinge (1965), Lucas *et al.* (1987), Bravard y Righi (1989), Mafra *et al.* (2002) y Fritsch *et al.* (2009). En regiones costeras, Gomes *et al.* (1998, 2005) estudiaron podzoles desarrollados sobre dunas de la región Norte de Río de Janeiro. La podzolización en la costa del Estado de São Paulo fue estudiada por Coelho (2008) mediante el análisis de 31 perfiles (Podzoles y Neossolos Quarzarênicos según la Clasificación Brasileira de Suelos), muchos de ellos formando cronosecuencias.

### 1.2.2. Metodología analítica.

#### PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICOS GENERALES

Las 170 muestras fueron secadas al aire, pesadas y tamizadas por una malla de 2 mm. Sobre la fracción resultante (tierra fina) se midió el pH en suspensiones de suelo en H<sub>2</sub>O (Gutián y Carballas, 1976) y KCl 0.1 mol L<sup>-1</sup> (Urrutia *et al.*, 1989) utilizando una relación suelo:disolución 1:2.5. Los cationes básicos del complejo de intercambio (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>) se extrajeron con NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup> (protocolo modificado de Peech *et al.*, 1947) al pH del suelo, con un tiempo de

contacto de 14 horas. Los cationes ácidos intercambiables ( $\text{Fe}_K$ ,  $\text{Al}_K$  y  $\text{Mn}_K$ ) se extrajeron mediante equilibrado con  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  (Lin y Coleman, 1960) en una suspensión cuya relación suelo:disolución fue 1:5. Las concentraciones de cationes básicos y ácidos en ambos extractos se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica de llama (Perkin Elmer 1100B) en el caso de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , y por espectrometría de emisión atómica de llama (Perkin Elmer 1100B) en el caso de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . La capacidad de intercambio catiónico efectiva (CICE) se calculó mediante la suma de los cationes básicos extraídos con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y los cationes ácidos extraídos con  $\text{KCl}$ . Este cálculo se considera una adecuada estimación de la capacidad de intercambio catiónico efectiva en suelos alterados (Gillman y Sumpter, 1985) y se diferencia de la aproximación dada por Kamprath (1970) en que no utiliza el contenido de cationes ácidos extraídos en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La saturación del complejo de intercambio en cationes básicos, expresada en tanto por ciento de la capacidad de intercambio catiónico efectiva, se calculó mediante el cociente entre la suma de los cationes básicos intercambiables (extraídos con  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y la CICE. El porcentaje de saturación de Al del complejo de intercambio, se calculó mediante el cociente entre la cantidad de Al extraído en  $\text{KCl}$  y la CICE.

La densidad del suelo ( $D_s$ ) se determinó en muestras representativas de los distintos horizontes, seleccionadas según criterios macromorfológicos, estratigráficos y texturales. Se calculó a partir del peso a  $105^\circ\text{C}$  ( $a$ ) de un volumen conocido ( $v$ ) de muestra fresca, mediante la ecuación:  $D_s = a/v$ .

## C y N TOTALES

La cantidad total de C y N se midió en un autoanalizador elemental LECO Truspec por combustión de la muestra a  $950^\circ\text{C}$ , tras haberla molido hasta un tamaño de partícula  $<50 \mu\text{m}$  (molino Retsch MM301). El tiempo de análisis fue de 3 minutos, el error absoluto menor del 0.3 %, y la reproducibilidad menor del 0.2% absoluto. La concentración de C obtenida por este método se considera equivalente a la de C orgánico, debido a la ausencia de carbonatos.

## COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Los contenidos totales de Al, Si, e Fe (AlT, SiT, y FeT) se determinaron en submuestras de tierra fina secas, molidas y homogeneizadas. El Al y Si total se determinaron mediante fluorescencia de rayos X al vacío, en la Unidad de Raios X de la RIAIDT de la USC, en un equipo provisto de un tubo emisor con ánodo primario de Ag, y secundario de Fe/Cu/Rh/Pg. El detector consiste en un dispositivo en estado sólido que mide la energía del fotón, y cuenta el número de fotones de energía conocida, obteniendo así un espectro de energía/intensidad. Las condiciones de trabajo son  $\text{VPg}=15 \text{ Kv}$ , e  $\text{IPg}=0.4 \text{ mA}$ ; y  $\text{VFe}=25 \text{ Kv}$ , e  $\text{IFe}=0.4 \text{ mA}$ . El Fe se midió en un equipo de fluorescencia de rayos X, también en la RIAIDT, cuya fuente emisora es un tubo sellado de 2.2 Kw con ánodo de Molibdeno que emite con una longitud de onda  $\lambda = 1.72 \text{ \AA}$ . El detector es un monocristal de un semiconductor (Si/Li) refrigerado en  $\text{N}_2$  líquido que mide la energía del fotón, y cuenta el número de fotones de energía conocida, obteniendo así un espectro de energía / intensidad. Las condiciones de trabajo son  $\text{V}=35 \text{ Kv}$ , y  $\text{I}=5 \text{ mA}$ . El rango energético de medida es de 1,677-22,33 KeV, el cual incluye las líneas de emisión K y L de los elementos de interés. Los límites de detección para los elementos analizados son 0.001% para el Fe, 0.1% para el Al y el Si. Esta metodología y su aplicación en el análisis de elementos se discute en Cheburkin y Shotykh (1996), Weiss *et al.* (1998) y Shotykh *et al.* (2000).

## EXTRACCIONES SELECTIVAS

Se realizaron las siguientes extracciones selectivas:  $\text{NaOH}$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  (Borggaard, 1985), ditionito-citrato-Na (Holmgren, 1967) y pirofosfato-Na  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (Bascomb, 1968) (Aln, Sin; Fed y Alp, Fep respectivamente). Las medidas se llevaron a cabo tras 16 h de agitación, centrifugación (20 min a 3000 r.p.m.), filtración (7–11  $\mu\text{m}$ ) y ultrafiltración (0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro). También se realizó la extracción en  $\text{NH}_4$ -oxalato/ácido oxálico (Blakemore, 1978). En el extracto obtenido tras agitación durante 4 horas en oscuridad a  $\text{pH}=3$ , centrifugado y filtrado se midieron Al, Fe y Si (Alox, Feox y Siox). En el extracto de pirofosfato-Na se determinó también el contenido de C (Cp). La relación entre el C soluble en pirofosfato-Na y el carbono total se puede emplear como indicativo del grado de humificación de la materia orgánica y su reactividad potencial. La relación de los contenidos de Al y Fe con el Cp informa acerca de la cantidad de metales adsorbidos por las sustancias húmicas. La cuantificación se llevó a cabo en un analizador de carbono orgánico total Jena Analytik Multi N/C 2100. Además se llevaron a cabo extracciones en  $\text{CuCl}_2$   $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH}$  2.8, 12 h de agitación) y  $\text{LaCl}_3$   $0.33 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH}$  4.0, 2 h de

agitación) siguiendo los métodos descritos en Juo y Kamprath (1979) y Hargrove y Thomas (1981), respectivamente, en las que se midió el Al extraído (AlCu y AlLa).

Las concentraciones de Al, Fe y Si en los extractos resultantes de la aplicación de las diferentes técnicas de disolución selectiva, fueron medidas mediante espectrofotometría de absorción atómica de llama en un equipo Perkin Elmer 1100B, excepto en el caso de las muestras de los suelos BG6, BG11 e IC21, cuyos extractos se midieron mediante ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV), debido a que las concentraciones de Fe, Al y Si que contenían eran inferiores al límite de cuantificación de la espectrometría de absorción atómica.

Con los valores obtenidos para cada extracto, se puede estimar el contenido de cada una de las fracciones de Al y Fe en el suelo. La diferencia entre el AlLa y el Alk se considera como Al ligado a materia orgánica formando complejos organometálicos de baja estabilidad (Alol). La diferencia entre el AlLa y el AlCu se ha considerado como Al ligado a materia orgánica formando complejos de estabilidad media (Alom). La diferencia entre el Alp y el AlCu es una estimación de la cantidad de Al asociado a MO en complejos de alta estabilidad (Aloh). La diferencia entre el Alox y Alp estima la cantidad de Al que existe en compuestos inorgánicos amorfos en el suelo (Alia). La diferencia entre Aln y Alo es una estimación de la cantidad de compuestos cristalinos de Al en el suelo (Alc). La relación Aln/Sin nos indica la posible presencia de aluminosilicatos de tipo alofánico en el suelo. Además, la diferencia entre el Fed y Feox se puede considerar como una estimación del Fe libre cristalino (Fec) y la diferencia entre el Feox y el Fep proporciona una estimación de la cantidad de Fe que se encuentra formando compuestos inorgánicos de bajo grado de orden. La relación Feox/Fed es un buen índice del grado de cristalinidad de los óxidos de Fe presentes en los suelos. Adicionalmente, la suma  $Alox + \frac{1}{2} Feox > 0.5\%$  y más de dos veces la de un horizonte E o A suprayacente, es uno de los criterios establecidos por la WRB para la definición del horizonte spódico.

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los datos obtenidos mediante todas estas técnicas se han tratado estadísticamente mediante un análisis de correlación (Pearson) entre las distintas propiedades analizadas y un análisis factorial por componentes principales, como herramientas para comparar los mecanismos mediante los que se desarrolla la podzolización en ambiente boreal, templado y tropical. Todos los coeficientes de correlación que se citan tienen una significación de  $p < 0.01$ , excepto en los casos en que se especifica lo contrario. En el análisis de componentes principales se incluyen 160 muestras correspondientes a los cuatro perfiles, y 24 variables, que corresponden a las concentraciones de Al, Fe y Si totales, las concentraciones de Al, Fe y Si medidos en cada una de las extracciones, las fracciones calculadas a partir de ellas, los contenidos de C y el pH. Se discuten los factores con un autovalor mayor o igual a 1 y se consideraron representativas en cada factor las variables con un coeficiente de carga de al menos 0.5. El software utilizado fue SPSS16.

## 1.3 RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 1.3.1 Podzoles de la zona boreal: suelos SVT

#### PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES

La figura 1.3 muestra la variación vertical de las propiedades generales de los suelos. Su distribución en profundidad es coherente con la esperada en el proceso de podzolización. El pH varía entre 3.8-5.6, rango similar al encontrado por otros autores en estudios de podzoles boreales (van Hees *et al.*, 2000; Lundstrom *et al.*, 2000). Los valores más bajos se encuentran en los 10 cm superficiales (3.8-4.2), lo que sugiere la presencia de cantidades importantes de ácidos orgánicos con gran capacidad de meteorización y disolución de metales. Por debajo del horizonte O, el pH aumenta con la profundidad, hasta alcanzar valores de 5.4-5.6, de forma abrupta en SVT-I y progresivamente en SVT-II. Ambos suelos tienen un alto contenido de C en el horizonte orgánico superficial (18-46%) y un horizonte E con poco C (0.7-1.8%). En el horizonte spódico se da un incremento de C y N, característico en podzoles, hasta un contenido máximo de 2,8% y 3,7% y de N de 0.16% y 0.19% en SVT-I y II respectivamente. El mayor contenido de C del horizonte spódico de SVT-II en comparación con SVT-I, probablemente está relacionado con el drenaje limitado en SVT-II, que provoca la disminución de la tasa de descomposición de la materia orgánica, aumentando su tiempo de residencia y favoreciendo la acumulación (Buurman y Jongmans, 2002).

Las relaciones C/N son altas en las muestras superficiales y decrecientes con la profundidad hasta las muestras de la base del horizonte E, donde los valores bajos ( $<10$ ) indican un grado alto de evolución de la materia orgánica. Los valores de la relación C/N vuelven a aumentar en los horizontes spódicos ( $>20$ ), sugiriendo la presencia de materia orgánica más fresca o de distinta naturaleza, que puede ser generada in situ por descomposición de raíces, por una alta población microbiana, o proceder de aportes desde la superficie. Havlin *et al.*, (2005) indican que una relación C/N de aproximadamente 20 es el límite entre la inmovilización y la mineralización, lo que indica que en los horizontes spódicos de estos suelos, la tasa de mineralización es baja, mientras que en los E sí se estaría produciendo descomposición de materia orgánica. La capacidad de intercambio catiónico es baja a muy baja, excepto en los horizontes O, y el complejo de intercambio se encuentra fuertemente saturado en Al, como es común en este tipo de suelos.

En SVT-I la densidad es creciente con la profundidad, con valores muy bajos en el horizonte O ( $0.1 \text{ g cm}^{-3}$ ), por tratarse de un horizonte orgánico. En el horizonte E el valor de la densidad aumenta bruscamente hasta  $0.83\text{-}1.12 \text{ g cm}^{-3}$ , que son valores comunes en horizontes minerales, y continúa aumentando hasta el horizonte C ( $1.61 \text{ g cm}^{-3}$ ). En SVT-II, los valores de densidad son bajos en el horizonte O y aumentan bruscamente alcanzando valores de  $1.3 \text{ g cm}^{-3}$  en la muestra superior del horizonte E. A partir de esta profundidad, la densidad se mantiene prácticamente constante, hasta las muestras correspondientes a los horizontes spódicos en los que la densidad es ligeramente menor ( $1.2 \text{ g cm}^{-3}$ ), debido a una mayor acumulación orgánica.

La acumulación de C es alta en los horizontes O de ambos suelos ( $16.0\text{-}56.2 \text{ g dm}^{-3}$ ). En los spódicos y los horizontes E, se dan valores más altos en SVT-II ( $13.2\text{-}48.2 \text{ g dm}^{-3}$  y  $9.3\text{-}21.5 \text{ g dm}^{-3}$ ) que en SVT-I ( $4.3\text{-}29.6 \text{ g dm}^{-3}$  y  $7.7\text{-}20.3 \text{ g dm}^{-3}$ ) (figura 1.3).

#### COMPOSICIÓN ELEMENTAL

En los perfiles SVT-I y SVT-II, las concentraciones de Si total (SiT) más altas se dan en los horizontes E ( $31.2\text{-}41.0 \text{ g dm}^{-3}$ ) y las más bajas en los horizontes O ( $0.002\text{-}3.9 \text{ g dm}^{-3}$ ). En los spódicos las concentraciones son de  $21.19\text{-}30.9 \text{ g dm}^{-3}$ , debido al efecto de dilución por los aportes de Fe, Al y materia orgánica durante la podzolización, que provoca una disminución en la concentración de SiT. Los valores de acumulación, es decir, la cantidad de Si total por unidad de volumen en el horizonte E son de  $311.7\text{-}523.9 \text{ g dm}^{-3}$ , que, respecto a los valores de los horizontes B/C y C ( $429.5\text{-}612.9 \text{ g dm}^{-3}$ ) son relativamente bajos, aunque los valores mínimos se dan en los horizontes spódicos ( $223.5\text{-}455.2 \text{ g dm}^{-3}$  en SVT-I y  $313.1\text{-}399.7 \text{ g dm}^{-3}$  en SVT-II, figura 1.4).

Los contenidos de Fe total (FeT) son, en general, más altos en SVT-I que en SVT-II. En los horizontes O las concentraciones no sobrepasan el 0,6%, mientras que en SVT-II se alcanza el 1.6%. Los valores máximos de ambos suelos se dan en los horizontes Bs, con mayor concentración en SVT-I (máximo de 5,2% a 20-22 cm) que en SVT-II (máximo de



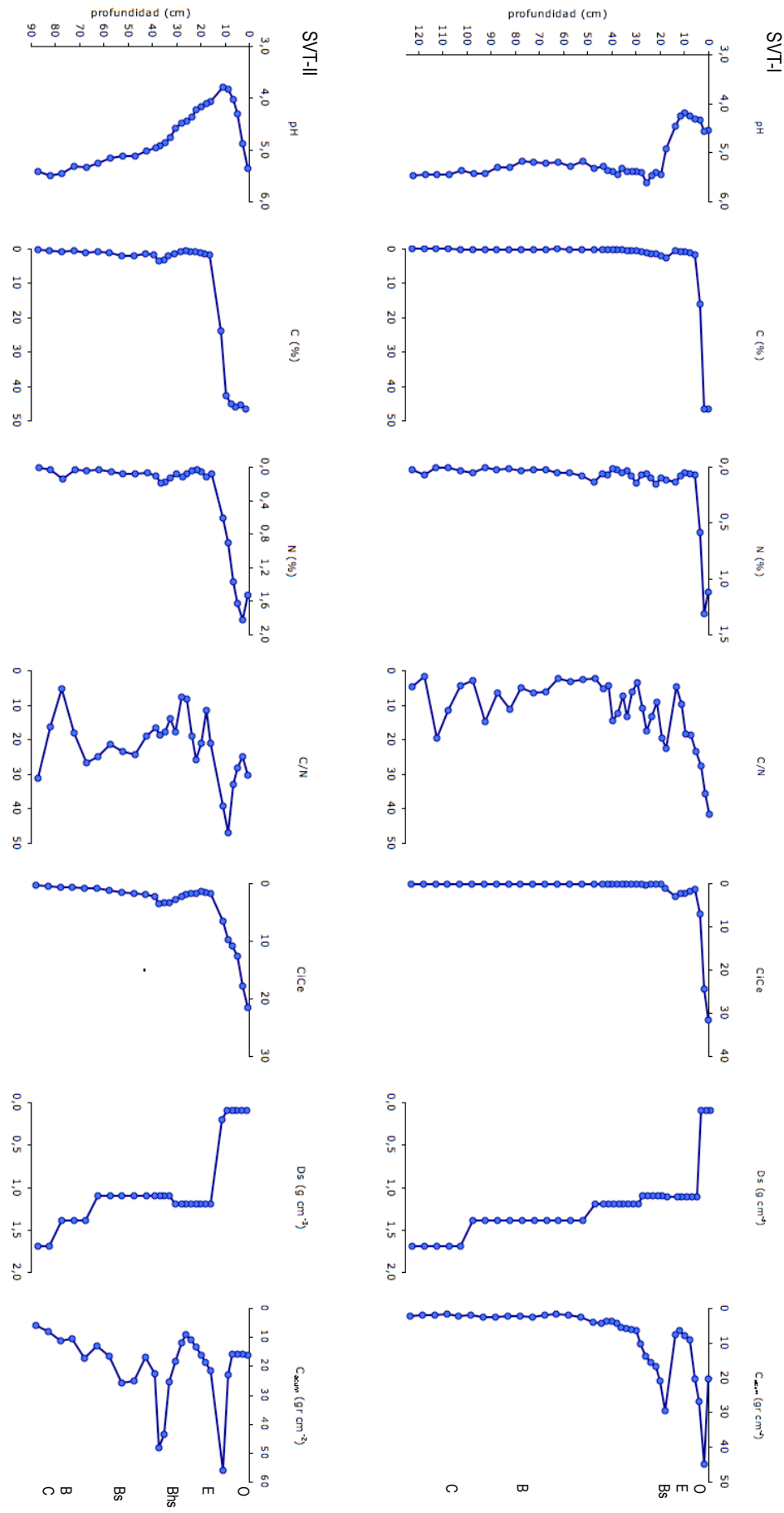


Figura 1.3. Variación con la profundidad de los valores de pH, C total (C, %), acumulación de C (Csum, g/dm<sup>3</sup>), N total (%), relación C/N, capacidad de intercambio catiónico (C/CE, cmolc/kg) y densidad del suelo (Ds) representadas con respecto a la profundidad, de los suelos SVT-I y II.

2.3% a 60-65 cm y máximo secundario de 1.9% a 34-36 cm). Los horizontes E de ambos suelos tienen contenidos bajos de FeT (0.5-0.7% en SVT-I y 0.4-1.1% en SVT-II). La transición entre el horizonte E y Bs es abrupta en el caso de SVT-I, con un incremento del 4.5% de FeT en 4 cm, mientras que en SVT-II esta transición se produce de forma progresiva. Los horizontes B/C y C muestran contenidos similares de FeT, en ambos suelos (figura 1.4), entre 1.3-1.9%. La mayor acumulación de FeT se da, en los dos suelos, en los horizontes spódicos, aunque con valores mayores en SVT-I que en SVT-II (23.9-54.3 g dm<sup>-3</sup> en SVT-I y 18.2-27.9 g dm<sup>-3</sup> en SVT-II). Los valores más bajos están, en los dos suelos, en el horizonte E (4.8-19.8 g dm<sup>-3</sup>) que, comparados con los valores de los horizontes C (19.9-27.4 g dm<sup>-3</sup>) indican una fuerte pérdida de Fe.

Los contenidos mínimos de Al (AIT) se dan en los horizontes O (<0.01 %). Los máximos se encuentran en los horizontes Bs, y son mayores y se producen a menor profundidad en SVT-I (9.7%; 20-22 cm) que en SVT-II (7.4%, 40-45 cm). Los horizontes E de ambos suelos muestran contenidos similares de Al (5.4-7.4%), así como los B/C y C (6.5-7.1%, figura 1.4).

La mayor acumulación de Al en SVT-I se encuentra en el horizonte spódico, variando en un intervalo de 92.2-123.5 g dm<sup>-3</sup>, similar a los valores encontrados para el horizonte C (81.1-123.5 g dm<sup>-3</sup>). En SVT-II el spódico tiene valores más bajos, de 79.5-91.6 g dm<sup>-3</sup>, y los mínimos de los dos suelos están en los horizontes E (55.5-92.6 g dm<sup>-3</sup>).

#### FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe y Si

Las concentraciones de Al, Fe y Si en los extractos obtenidos por los distintos procedimientos (NaOH, ditionito-citrato Na, oxalato amónico, pirofosfato-Na), tienen los contenidos mínimos en los horizontes E y los máximos en los spódicos; aunque la distribución de las fracciones calculadas es diferente en los dos suelos. Tanto los contenidos de Si extraíble en NaOH (Sin), que representa al Si libre total, como los de Si extraído en oxalato amónico (Sio), que es el Si reactivo, son bajos (<0.2%) en SVT-I y SVT-II (figura 1.5). En SVT-I, sin embargo, alcanzan valores relevantes en los horizontes spódicos, con un 0.3-1.0% de Sin y 0.2-0.7% de Sio. El Fe libre total, que se estima mediante la extracción con ditionito-citrato-Na (Fed), mostró una variación similar a la del Fe total ( $r^2=0.75$ ), con las concentraciones más bajas en los horizontes E (0.01-0.1%) y las más altas en los spódicos (0.8-2.6% en SVT-I y 0.2-0.7% en SVT-II). Estos valores equivalen a menos de un 34% del FeT, en todas las muestras excepto las del horizonte spódico de SVT-I, donde representan un 35-100% del FeT. El Fe extraído en oxalato amónico (Feo), es decir, el Fe en formas no cristalinas tanto orgánicas como inorgánicas se distribuye análogamente al Fed ( $r^2=0.86$ ). Los contenidos de Feo son el 40-100% del Fed en el horizonte spódico de SVT-I, y un 63-89% en el de SVT-II. Las cantidades de Fe extraído con pirofosfato-Na son bajas en los horizontes eluviales (<0.07) y

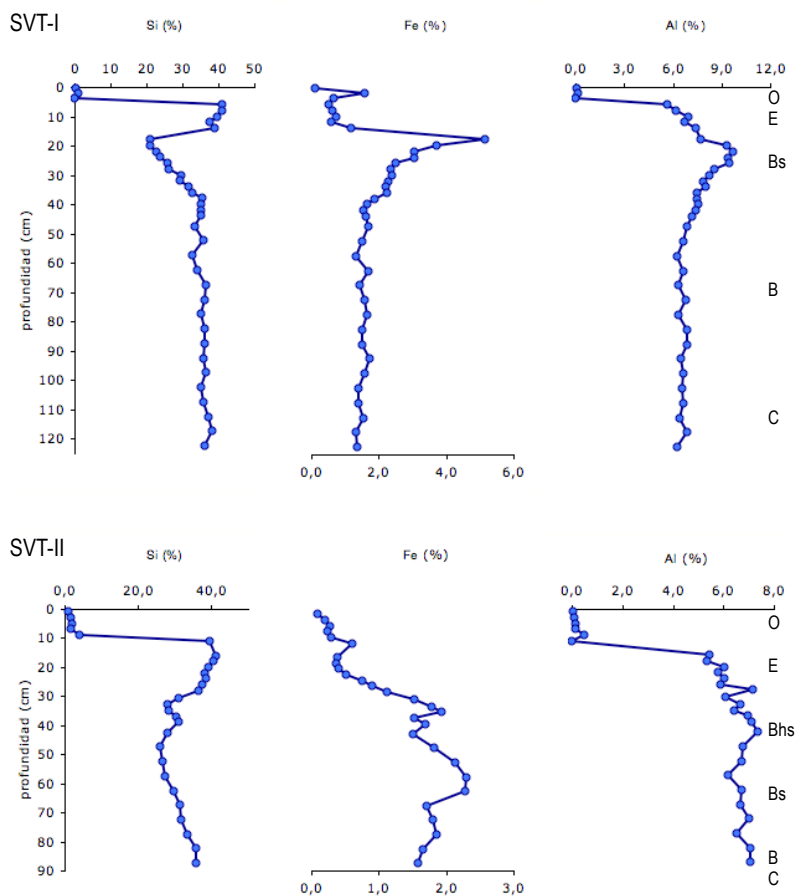


Figura 1.4. Composición elemental (SiT, FeT y AIT) frente a la profundidad de los suelos SVT-I y SVT-II.

mayores en los spódicos (0.02-0.21%). La amplitud de la variación con la profundidad en SVT-II es muy grande, probablemente debido al efecto del drenaje estacionalmente impedido, que tiene efectos tanto sobre el Fe como sobre la evolución y preservación de los compuestos orgánicos. El pirofostato-Na (Fep) extrae un 13-80% del Feo en los horizontes eluviales de SVT-I y menos del 12% en los horizontes Bs, Bw y B/C. En SVT-II, los compuestos orgánicos con Fe también son porcentualmente importantes (10-67%) en los horizontes eluviales, mientras que en los Bhs, Bs y B/C las relaciones Fep/Feo son muy variables (figura 1.5). Estas cantidades indican que en SVT-I los compuestos inorgánicos amorfos son dominantes en la acumulación de Fe, mientras que en SVT-II hay mucha más variabilidad, probablemente con dependencia de las condiciones hidromorfas.

La cantidad de Al extraído con NaOH (Aln) tiene sus valores más altos en los horizontes spódicos de ambos suelos, con concentraciones de 2.0-2.3% en SVT-I y de 0.6-0.9% en SVT-II, lo que constituye un 13-25% y un 7-14% del Al total (AIT) de estos horizontes, en SVT-I y II respectivamente. Los contenidos de Aln disminuyen por debajo del spódico hasta un 0.2-0.3% en la base de ambos perfiles, lo que corresponde a un 2-7% del Al total en los horizontes B y C (figura 1.5). Las cantidades de Al extraído con oxalato amónico (Alo) son poco importantes en SVT-II (<0.9% en la totalidad del perfil), y las concentraciones más altas se encuentran en las muestras de la parte más profunda del horizonte spódico (Bs). En SVT-I también son las muestras del horizonte Bs las que presentan un mayor contenido de Alo, aunque con valores más altos (entre 1.1 y 2.1%). Los niveles más bajos de Alo de ambos suelos corresponden con las muestras pertenecientes a los horizontes eluviales (E) donde apenas alcanzan el 0.1% (figura 1.5). El Aluminio extraído en pirofosfato (Alp), que es el Al asociado a compuestos orgánicos, tiene las concentraciones más altas en los horizontes spódicos de los dos suelos (0.17-0.39% en SVT-I y 0.24-0.67 en SVT-II) con contenidos de Alp por unidad de volumen mayores en SVT-II (2.9-7.4 g

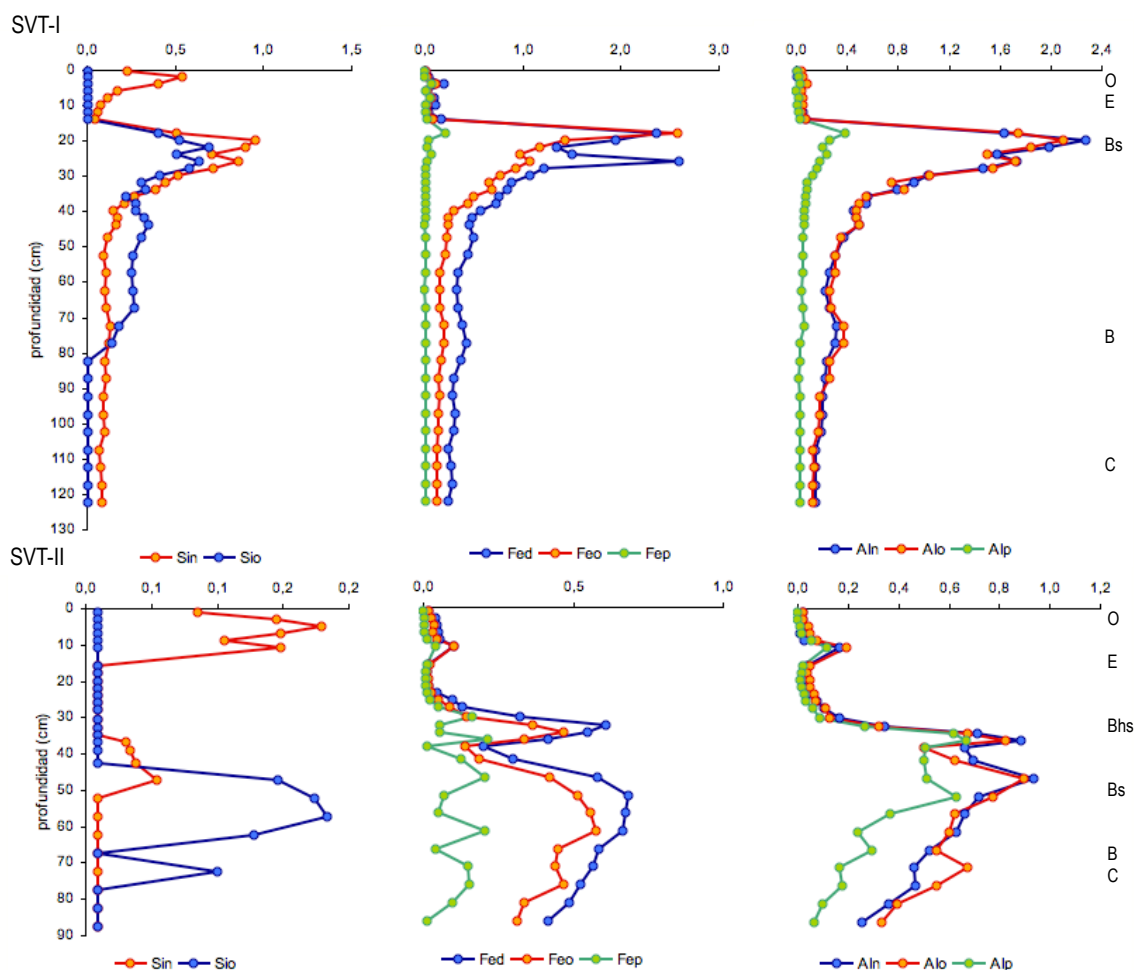


Figura 1.5. Variación con la profundidad de Si, Fe y Al extraídos mediante NaOH, ditionito-citrato-Na, oxalato amónico ácido y pirofosfato-Na de los suelos SVT-I y SVT-II expresada en %.

dm<sup>-3</sup>) que en SVT-I (0.7-4.4 g dm<sup>-3</sup>). Las relaciones entre las cantidades de Alp y Aln son mayores que 1 en todas las muestras de los horizontes O, lo que indica que estas extracciones no son adecuadas para la estimación del compuestos secundarios de Al en estos horizontes.

## FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS

Los compuestos cristalinos de Fe y Al (Fec=Fed-Feo y Alc=Aln-Alo) son una parte poco importante del Al y Fe en fases inorgánicas secundarias en estos suelos (figura 1.6). El Fe extraído en ditionito-citrato-Na (Fed) y el Fe extraído en oxalato amónico (Feo) están relacionados mediante la ecuación  $Feo=0.7138 \cdot Fed$ , ( $r^2=0.84$ , excluyendo las muestras de los horizontes O, n=58). Por lo tanto, un promedio del 71% del Fe libre total corresponde a Fe extraíble en oxalato, es decir, Fe reactivo. Los contenidos de Fe en compuestos cristalinos (Fec=Fed-Feo) están por debajo de 0.3% excepto en las muestras superiores del horizonte spódico de SVT-I, con valores de Fec de 0.5-1.5%. Este tipo de compuestos cristalinos, como óxidos de carga variable (por ejemplo goetita y gibbsita), han sido identificados por otros autores en horizontes spódicos de suelos boreales (Johnson y McBride, 1989; Gustafsson *et al.*, 1998a) y las extracciones selectivas en estos casos también han mostrado una limitada importancia cuantitativa de estos compuestos cristalinos. El Al extraído en oxalato amónico (Alo) corresponde al menos a un 80% del Al libre total (Aln) en todas las muestras de los dos suelos y ambos están altamente correlacionados ( $r^2=0.99$ , n= 58) con una proporción entre ellos próxima a la unidad ( $Alo=0.9753 \cdot Aln$ ). La cantidad de Al cristalino (Alc=Aln-Alo) es, por tanto, muy pequeña, <0.2% en ambos suelos.

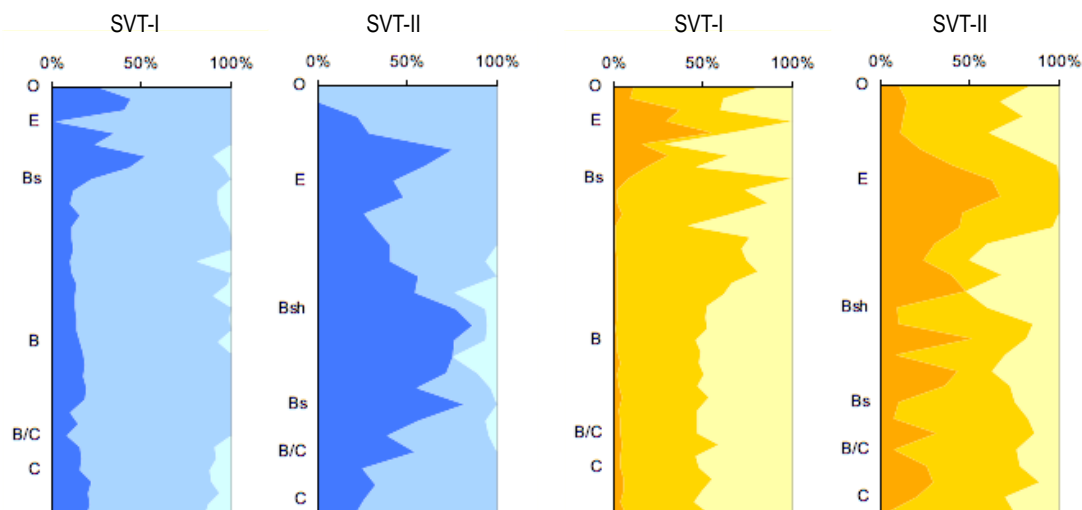


Figura 1.6. (a) Fracciones de Al: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) y (b) fracciones de Fe: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) de los suelos SVT-I y II.

Por lo tanto, las formas reactivas son las predominantes en las fases secundarias de estos suelos. Las diferencias entre Al y Fe extraídos en oxalato amónico y pirofosfato-Na ( $Alia=Alo-Alp$ ;  $Feia=Feo-Fep$ ) muestran que la mayor parte de estas formas reactivas son compuestos inorgánicos amorfos en SVT-I, mientras que en SVT-II coexisten las formas orgánicas e inorgánicas. En efecto, las relaciones  $Alp/Alo$  indican que en los horizontes B y C de SVT-I, el  $84 \pm 4\%$  del Al extraíble se encuentra formando compuestos inorgánicos de bajo grado de orden, mientras que en los spódicos de SVT-II el porcentaje disminuye hasta el  $40 \pm 26\%$ . La relación  $Alo-Alp/Sio$  en estos horizontes es  $\geq 2$ , lo que, según Parfitt (1989) indica alta probabilidad de precipitación de imogolitas, de acuerdo con Karlun *et al.* (2000) que encontraron que las formas dominantes de Al inorgánico en suelos boreales son minerales de bajo grado de cristalinidad, como alofanos e imogolitas. Los valores de pH y los contenidos de Si reactivo ( $Sio$ ) son coherentes con este fraccionamiento de los metales en compuestos orgánicos e inorgánicos. Las muestras de los horizontes O y E tienen valores de  $pH < 4.9$ , que es el valor umbral establecido por Shoji y Fujiwara (1984) para la formación de imogolitas. Además, el Si reactivo ( $Sio$ ) en estos horizontes es virtualmente inexistente, insuficiente para la formación de aluminosilicatos. En los horizontes B, sin embargo, tanto los valores de pH

como los contenidos de SiO son suficientes para la síntesis de este tipo de compuestos in situ (especialmente en SVT-I), de acuerdo con las propuestas de Gustaffson *et al.* (1998).

La distribución del Fe tiene una variación análoga a la del Al (figura 1.6), con muy bajas cantidades de Fe inorgánico y relaciones Fep/Feo en los horizontes E entre 0.1 y 0.8. Las cantidades de Fep y de Feo son próximas al límite de detección en estas muestras (0.002-0.08%), lo que puede provocar que la representatividad de estos valores sea limitada. A mayores profundidades, las formas inorgánicas predominan claramente sobre las orgánicas, con valores del  $94 \pm 3\%$  en los horizontes Bs y B de SVT-I, mientras que en SVT-II los porcentajes son menores ( $71 \pm 21\%$ ). Por lo tanto, el Fe parece estar inmovilizado en forma de compuestos inorgánicos, en mayor medida en SVT-I que en SVT-II.

## FASES ORGÁNICAS

El resto del Al y el Fe se encuentran en asociaciones orgánicas que se consideran solubles en pirofosfato-Na. Algunas muestras del horizonte spódico de SVT-II, las que tienen los mayores contenidos de materia orgánica, tienen relaciones Alp/Alo y Fep/Feo que exceden la unidad. Esto puede ser debido a la heterogeneidad de las muestras, o a la inespecificidad de la extracción de pirofosfato-Na, dada su conocida capacidad para disolver parcialmente oxihidróxidos de Al y aluminosilicatos de bajo grado de orden (Kononova y Belchikova, 1970; Soon, 1993; Kaiser y Zech, 1996) y ferrihidritas (Schuppli *et al.*, 1983). Tanto Alp como Fep muestran elevada correlación con las formas inorgánicas de bajo grado de orden en SVT-I ( $r^2=0.78$  para el  $Alia=Alo-Alp$ ;  $r^2=0.84$  para  $Feia=Feo-Fep$ ,  $n=58$ ), lo que podría indicar que en presencia de formas inorgánicas parte del Fe y Al extraídos por el pirofosfato-Na corresponden a compuestos de este tipo. No obstante, el Alp tiene relación con la cantidad de C extraído con pirofosfato-Na (Cp) en las muestras de los horizontes minerales de los dos suelos ( $r^2=0.65$ ,  $n=36$  en SVT-I y  $r^2=0.89$ ,  $n=22$ , en SVT-II), lo que justifica su uso como estimación de las formas de Al asociadas a materia orgánica. El Fep también se correlaciona con los contenidos de Cp en SVT-I ( $r^2=0.71$ ,  $n=36$ ), pero no en SVT-II. Las formas orgánicas parecen tener un papel importante en el transporte de metales, dado que en los horizontes eluviales (E) de ambos perfiles, el Al y Fe extraíbles en pirofosfato son el  $41 \pm 11\%$  y el  $57 \pm 21\%$  del Al y Fe reactivos, respectivamente, lo que coincide con las investigaciones de otros autores que encontraron que la movilización de los complejos metal-humus tiene un papel fundamental en el mecanismo de transporte de Fe y Al (van Hees *et al.*, 2000; Lundström *et al.*, 2000; Buurman y Jongmans, 2002, 2005; Nierop *et al.*, 2002; Jansen *et al.*, 2005). En los horizontes Bs, B y C, los contenidos de Al y Fe asociados a materia orgánica son diferentes en SVT-I y II. Mientras que en el primero la abundancia de compuestos organometálicos es escasa (sólo un 16% del Aln y un 3% del Fed están en formas orgánicas), en el segundo es más alta (el  $58 \pm 21\%$  del Aln y el  $21 \pm 15\%$  del Fed están en formas orgánicas). Por lo tanto, la inmovilización en SVT-I es principalmente inorgánica, mientras que en SVT-II es de carácter más orgánico.

Estas diferencias entre los dos suelos parecen ser consecuencia de las condiciones de drenaje deficitarias en SVT-II, ya que el resto de los factores de formación (condiciones climáticas, cobertura vegetal, material de partida y tiempo de formación) son idénticos. Según Ugolini y Edmonds (1983), en latitudes altas la acumulación de materia orgánica es mayor bajo condiciones de hidromorfía que en condiciones de buen drenaje, debido a que la tasa de descomposición se ve reducida por las temperaturas frías y el régimen anóxico. También Buurman *et al.* (2004) señalan que las condiciones hidromorfas conllevan la acumulación de materia orgánica y que ésta tiene un efecto inhibitor de la precipitación de compuestos inorgánicos. Por lo tanto, en un suelo estacionalmente mal drenado como SVT-II la precipitación de sustancias inorgánicas es menos probable que en un suelo bien drenado como SVT-I.

Además, la hidromorfía conlleva medios reductores, que influyen en la movilidad de los elementos y en la complejación de metales por las sustancias orgánicas (Nierop *et al.* 2002; Jansen *et al.* 2003, 2004) y dificultan la precipitación de compuestos inorgánicos. La cantidad de Fe libre en relación al C total (Fed/C) es mayor en el spódico de SVT-I (4-10) que en el de SVT-II (0.3-0.6). Sin embargo, la cantidad de Fe asociado a compuestos orgánicos (representado por la relación Fep/Cp) es mayor en SVT-II (0.4-0.5) que en SVT-I (0.2), lo que indica que en SVT-II la complejación de Fe por la materia orgánica se encuentra favorecida con respecto a la precipitación de compuestos inorgánicos. Los valores de FeT, Fed y Feo más bajos en SVT-II que en SVT-I, así como la transición paulatina entre el horizonte E y el spódico en SVT-II, en lugar del límite neto que se da en SVT-I, son probablemente consecuencia de la removilización del Fe en condiciones reductoras.

La relación molar Alp+Fep/C puede ser utilizada como una estimación del grado de adsorción de Al y Fe por la materia orgánica (McKeague *et al.*, 1971, 1978; Buurman, 1985; Jansen *et al.*, 2004, 2005). La tendencia general de esta relación en estos suelos es a aumentar con la profundidad hasta la base del horizonte spódico (figura 1.7), con los valores muy bajos en los horizontes O ( $<0.01$ ), en los que hay una gran cantidad de C y cantidades relativamente pequeñas de Alp y Fep. Esto

implica que la materia orgánica en superficie tiene baja capacidad de adsorción y/o baja densidad de adsorción, sugiriendo que se trata de materia orgánica fresca. En las condiciones de pH del horizonte O, los complejos organominerales que se forman permanecen solubles y pueden migrar verticalmente (Jansen *et al.*, 2004, 2005). A medida que aumenta la profundidad, los valores de la relación  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}$  aumentan hasta 0.05-0.07, en la base de los horizontes E. Estos valores son superiores a los valores umbrales estimados por Jansen *et al.* (2004) y Nierop *et al.* (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos debido a la saturación de sus posiciones de adsorción ( $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}=0.03$ ). La mayor parte de éstas se encuentran ocupadas preferentemente por Al como muestra la variación de la relación  $\text{Fep}/\text{Alp}$ , que evidencian el papel secundario del Fe en la estabilización de la materia orgánica. Sin embargo el papel del Fe tiene cierta relevancia en la muestra más profunda del horizonte O y en las superiores del horizonte E de SVT-I (figura 1.7) donde  $\text{Fep}/\text{Alp}=0.7-1$ , lo que indica que hay prácticamente la misma cantidad de Fe que de Al. Este valor disminuye rápidamente con la profundidad hasta el horizonte spódico. Esta progresiva disminución del Fe orgánico con respecto al Al puede ser debida a que los compuestos Fe-MO son más fácilmente degradables que los Al-MO (Karlton *et al.*, 2000). El pH, las condiciones oxidantes y la disponibilidad de nutrientes pueden inducir la descomposición microbiana de los compuestos orgánicos más lábiles durante su migración vertical, lo que libera iones metálicos que eventualmente aumentarían la relación  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}$ . Las cantidades decrecientes de formas organoaluminicas más lábiles con la profundidad (ver figura 1.8, página 30), hasta la parte más profunda del horizonte E, refuerzan esta hipótesis y concuerdan con los resultados de otras investigaciones (Boudot *et al.*, 1989; Lundstrom *et al.* 2000b). Los metales liberados en este proceso pueden precipitar como compuestos inorgánicos amorfos o ser adsorbidos por la materia orgánica más estable. En SVT-I, la relación  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{Cp}$  en el horizonte spódico es suficientemente alta para provocar la precipitación de complejos organometálicos, principalmente de Al ( $\text{Alp}/\text{Cp}=0.2-0.9$ ,  $\text{Fep}/\text{Cp}=0.018$ ;  $\text{pH}>4.8$ ), de acuerdo con Jansen *et al.* (2003) y Nierop *et al.* (2002). Sin embargo, el contenido de C en estas muestras es bajo ( $\text{C}=0.67-0.96\%$ ), y según los resultados de las extracciones selectivas la proporción de Fe y Al que forman compuestos inorgánicos de bajo grado de orden es alta (40-60% en las muestras más profundas del horizonte E y 80-95% en el spódico). Por lo tanto, la precipitación de compuestos inorgánicos parece ser el principal mecanismo de inmovilización Fe y Al, aunque la inmovilización por precipitación de complejos organometálicos, ya sea por saturación de las posiciones de adsorción por iones metálicos o por adsorción a superficies inorgánicas secundarias, no puede ser descartada. Tras la inmovilización, estos compuestos pueden aún ser degradados lo que evitaría acumulaciones importantes de materia orgánica en el horizonte spódico y puede promover la movilización de Al y el Fe acumulados, que pueden precipitar a mayores profundidades (Buurman y Jongmans, 2005; Jansen *et al.*, 2005), contribuyendo al desarrollo del horizonte E y la profundización del spódico como proponen Buurman y Jongmans (2005).

En el horizonte spódico de SVT-II, la descomposición de la materia orgánica está dificultada por las condiciones hidrológicas, lo que favorece su acumulación. La relación molar  $\text{Alp}/\text{Cp}$  en estas muestras es alta ( $>0.1$ ) apoyando la

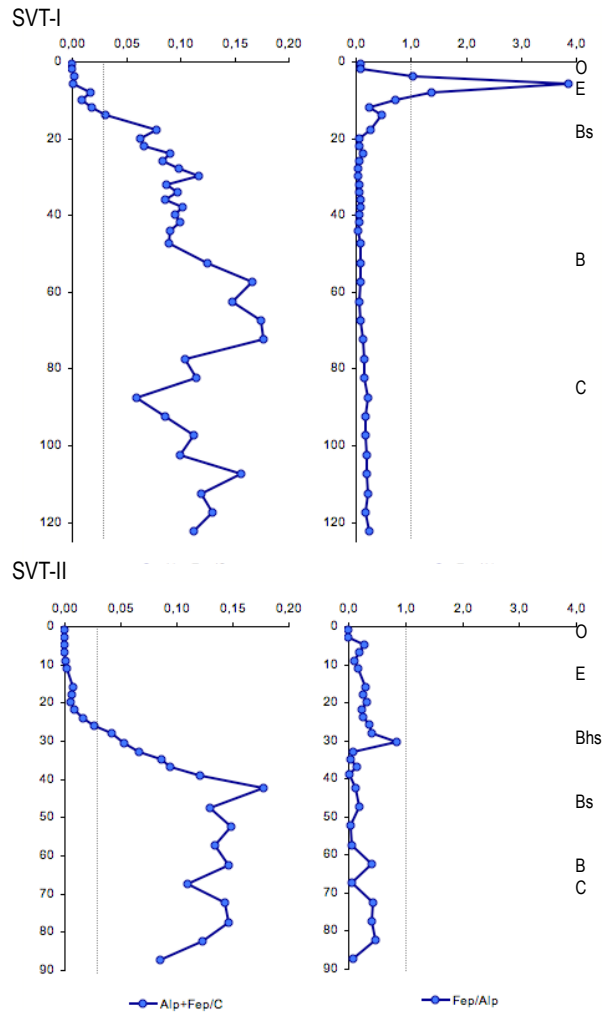


Figura 1.7. Variación vertical de las relaciones molares  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}$  y  $\text{Fep}/\text{Alp}$  en SVT-I y II. En las gráficas de la izquierda, la línea de puntos marca el valor  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}=0.03$  que es el valor umbral propuesto por Jansen *et al.* (2004) y Nierop *et al.* (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos debido a la saturación de sus posiciones de adsorción. En las gráficas de la derecha, la línea de puntos señala el valor  $\text{Fep}/\text{Alp}=1$  que supone que las posiciones de adsorción se encuentran ocupadas por Al y Fe en igual medida.



hipótesis de la precipitación de la materia orgánica por adsorción de Al iónico o por adsorción a minerales secundarios. La formación de imogolita en estos horizontes es posible, a la vista de las condiciones de acidez y los contenidos de Si reactivo, pero está limitada por el predominio de la materia orgánica (Farmer *et al.*, 1980; Buurman y van Reeuwijk, 1984; Inoue y Huang, 1986, 1990; Buurman y Jongmans, 2005).

#### FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS

Los resultados de las extracciones de Al en  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{KCl}$  ( $\text{AlCu}$ ,  $\text{AlLa}$ ,  $\text{AlK}$ ) se muestran en la figura 1.8 en relación al Al extraído en pirofosfato-Na. Este último fue el extractante que disolvió más Al, seguido de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  y finalmente  $\text{KCl}$ . Resultados similares fueron obtenidos por García-Rodeja *et al.* (2004) en suelos desarrollados sobre materiales de origen volcánico. La distribución con la profundidad del  $\text{AlCu}$  es análoga a la del Alp ( $r^2=0.73$ ,  $n=68$ ), pero no la del  $\text{AlLa}$  ni la del  $\text{AlK}$ , que están altamente correlacionadas entre sí ( $r^2=0.89$ ,  $n=68$ ). La cantidad de formas organoaluminicas de alta estabilidad ( $\text{Aloh}=\text{Alp}-\text{AlCu}$ ) está correlacionada con el C extraído en pirofosfato-Na en las muestras de los horizontes Bhs, Bs, Bw y B/C ( $r^2=0.61$ ,  $n=44$ ). Además, el Aloh covaría con la acumulación de C ( $r^2=0.59$ ,  $n=58$ ) y con la de Al asociado a materia orgánica ( $r^2=0.91$ ,  $n=58$ ), en los horizontes minerales de estos suelos, lo que sugiere que Aloh es la fracción que se

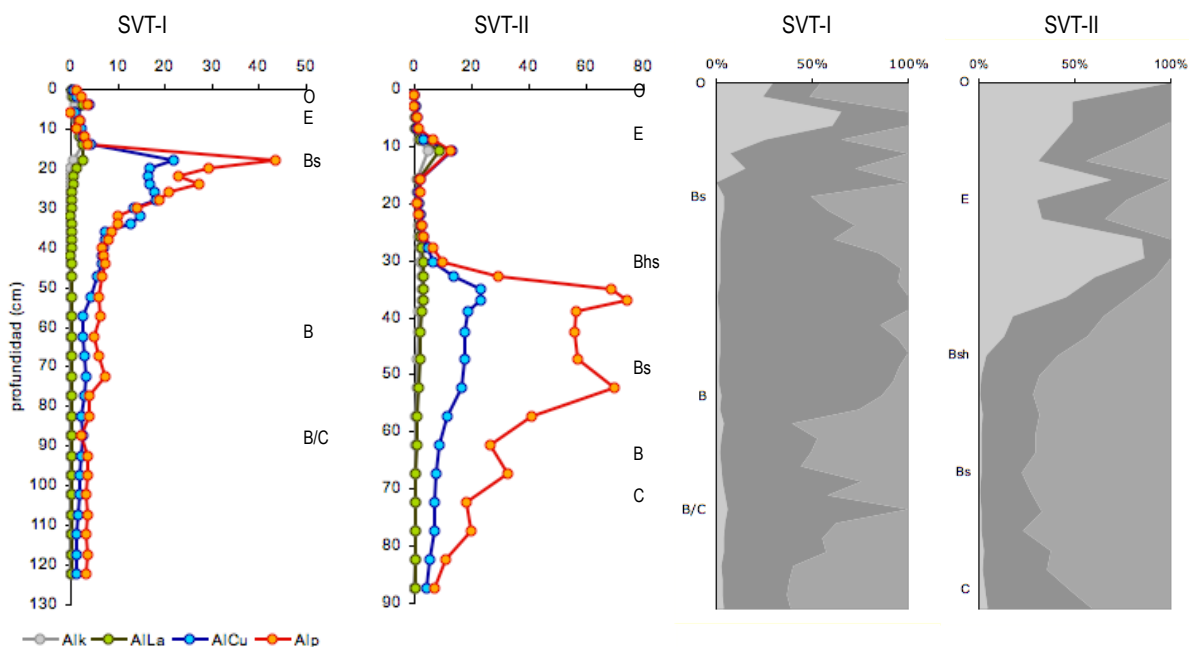


Figura 1.8. (a) Variación vertical de la cantidad de Al extraído mediante  $\text{KCl}$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  y pirofosfato de Na, expresados en  $\text{cmolc.kg}^{-1}$  y (b) Distribución de las proporciones de las fracciones de alta ( $\text{AIH}=(\text{Aloh} \cdot 100)/\text{Alp}$ ), media ( $\text{AIM}=(\text{Alom} \cdot 100)/\text{Alp}$ ) y baja ( $\text{AIB}=(\text{Aol} \cdot 100)/\text{Alp}$ ) estabilidad con respecto al total de formas organometalicas (Alp).

preserva preferentemente en estos horizontes.

La fracción de baja estabilidad es la más abundante, en términos porcentuales, en los horizontes eluviales, mientras que la proporción de Al asociado a materia orgánica en complejos más estables es alta en el horizonte B de SVT-II y la de moderada estabilidad es la mayor en el Bs, Bw y B/C de SVT-I. Estas relaciones entre variables y la distribución de las distintas fracciones, sugiere que los complejos Al-humus lábiles y de estabilidad moderada son más abundantes en la materia orgánica fresca y son los responsables de los mecanismos de transporte, como encontraron otros autores en investigaciones sobre podzolización en zonas boreales (Lundstrom *et al.*, 2000; van Hees *et al.*, 2000), mientras que la asociaciones Al-humus más estables lo son en los horizontes minerales y estarían involucradas en los mecanismos de acumulación de Al en compuestos orgánicos a largo plazo. Las diferencias en la estabilidad de los complejos entre los horizontes spódicos de SVT-I y II, parecen ser resultado de las condiciones hidrológicas de SVT-II, que favorecen el aumento del tiempo de residencia de la materia orgánica, dando lugar a uniones estables entre Al y compuestos orgánicos (Skjemstad *et al.*, 1992).

### 1.3.2 Podzoles de la zona templada: suelos ACB

#### PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES

La figura 1.9 muestra la variación vertical de las propiedades químicas generales de los suelos ACB, la cual es coherente con su naturaleza podzólica. Ambos son suelos ácidos, como consecuencia de la mineralogía del material de partida, desprovisto de bases, y de los contenidos de materia orgánica. Los valores de pH son comparables a los encontrados por otros autores en podzoles de la zona templada (Mokma y Buurman, 1982; Petersen, 1976; Riise *et al.*, 2000) con los mínimos en los horizontes superficiales (pH=3.8 en los horizontes A), sugiriendo cantidades importantes de ácidos orgánicos que favorecen la alteración mineral y la disolución de metales, e incrementando con la profundidad hasta pH=4.8-5.5 en la parte más profunda, debido al contenido decreciente de materia orgánica y al efecto tampón de la adsorción de Al por sus grupos funcionales (Skylberg *et al.*, 2001). En los horizontes Bh se observa un incremento de la acidez, que puede indicar una mayor abundancia en ácidos orgánicos insaturados a consecuencia de aportes de materia orgánica relativamente fresca. La capacidad de intercambio catiónico es muy baja, con un valor medio de 1 cmolc.kg<sup>-1</sup> y máximos en el horizonte spódico que apenas superan los 6 cmolc.kg<sup>-1</sup>. El complejo de intercambio se encuentra, además, fuertemente saturado en Al, superando el 65% en la gran mayoría de las muestras y el 85% en los horizontes spódicos. Tanto los valores bajos a muy bajos de capacidad de intercambio como la alta saturación en Al son frecuentes en suelos podzólicos debido a que la lixiviación de cationes es intensa (Schaetzl y Mokma, 1988; Barrett y Schaetzl, 1992; Bain *et al.*, 1993).

El contenido de C tiende a disminuir con la profundidad, desde concentraciones de 3.7-6.0% en las muestras superficiales hasta 0.2% en la base de los suelos, aunque ambos tienen un incremento notable de la concentración de C en el horizonte spódico (3.7-5.5%), mayor en ACB-II que en ACB-I. La mayor tasa de acumulación de C se produce, igualmente, en los horizontes A (21.2-62.1 g dm<sup>-3</sup>) y en los Bh y Bhs (14.3-49.3 g dm<sup>-3</sup>). La variación de los contenidos de N es análoga a la de C, pero sin correlación significativa entre ambos. Las relaciones C/N son altas en los horizontes A (18-25) y los spódicos (17-26), indicando un bajo grado de evolución de la materia orgánica, y las más bajas se encontraron en los horizontes E (9.8-17). Las densidades varían entre 0.9 y 1.6 kg dm<sup>-3</sup> y su variación es inversa a la del contenido de C ( $r^2=0.71$ ,  $n=49$ ), con los valores más bajos en los horizontes spódicos como consecuencia de la acumulación orgánica y los más altos en los E y los C.

#### COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Los mayores contenidos de Si total se dan en los horizontes E (41-49%) y los valores mínimos en los spódicos (16-30%) (figura 1.10). En el horizonte C los contenidos son de 32-35%. La acumulación máxima de Si se da en los horizontes E 535.9-659.0 g dm<sup>-3</sup>, mientras que los Bh, Bhs y Bs es de 144.3-380.6 g dm<sup>-3</sup>, evidenciando un gran contenido neto de Si en el horizonte E y un empobrecimiento relativo en los spódicos.

Las concentraciones de Fe total (FeT) varían desde 0.2-0.4%, en los horizontes E, hasta 7.1% y 4.4%, en los horizontes spódicos de ACB-I y ACB-II respectivamente. En la base de los suelos, el contenido de Fe es menor del 2%. Las mayores acumulaciones de Fe están en los subhorizontes Bh (48.0-70.1 g dm<sup>-3</sup>), con valores ligeramente mayores en ACB-I que en ACB-II (figura 1.10). En los Bhs disminuyen hasta 13.3-32.8 g dm<sup>-3</sup> y los mínimos se encuentran en los E (1.7-4.37 g dm<sup>-3</sup>).

El Al total tiene sus mayores concentraciones en los horizontes spódicos de los dos suelos (9.0% en ACB-I, y 8.1% en ACB-II), mientras que los menores contenidos se dan en los horizontes A y E (3.0% en ACB-I, y 2.5% en ACB-II). En el horizonte C, los contenidos son del 5.7-7.2 % en ambos suelos. La acumulación de Al tiene sus valores máximos en las muestras más profundas de los horizontes Bhs, con valores de 67.2-108.1 g dm<sup>-3</sup> y 57.4-76.6 g dm<sup>-3</sup> en los Bh. La menor acumulación se observa en los horizontes A y E (26.7-47.7 g dm<sup>-3</sup>).

Estos valores de concentración y acumulación de Si, Fe y Al totales muestran la redistribución de los elementos causada por la meteorización y movilización características en podzoles. Los elevados contenidos de FeT y AlT y los valores de acumulación en los horizontes spódicos con respecto a los valores de los horizontes C (que se supone que no están afectados por el proceso de podzolización), son coherentes con el transporte en los horizontes A y E y precipitación en los Bh y Bs. La transición entre la zona de transporte y la acumulativa se da de forma brusca, con un fuerte incremento en el contenido de Fe y Al en tan sólo 5 cm. Los mayores contenidos de Al y Fe se dan en los horizontes spódicos, pero a



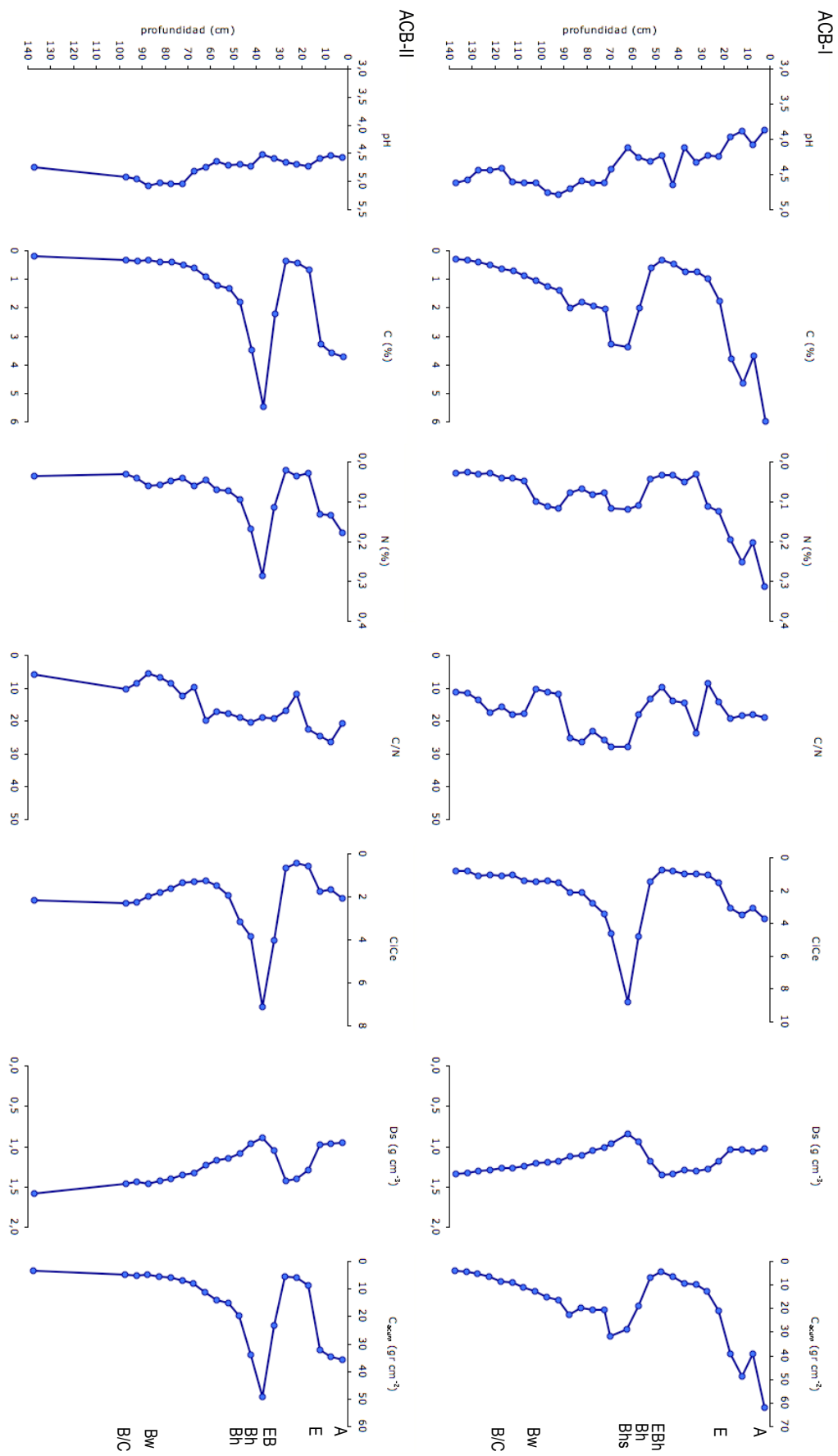


Figura 1.9. Variación con la profundidad de los valores de pH, C total (C, %), acumulación de C (C<sub>accum</sub>, g/dm<sup>3</sup>), N total (%), relación C/N, capacidad de intercambio catiónico (C/CE, cmol/kg) y densidad del suelo (Ds) representadas con respecto a la profundidad, de los suelos ACB-I y II.

distintas profundidades. El máximo de Fe aparece en la parte superior del spódico, inmediatamente por debajo del E en las muestras correspondientes al Bh, mientras que el máximo de Al lo hace a mayor profundidad, indicando diferencias en las condiciones requeridas para la precipitación de ambos. La tendencia de las concentraciones de Si total es inversa. Debido a la eluviación de Fe y Al hay un enriquecimiento de Si en el horizonte E, con altas acumulaciones en comparación con las muestras basales, mientras que en los spódicos la iluviación de Fe, Al y materia orgánica produce un efecto de dilución del Si.

#### FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe y Si

Los contenidos de Si libre total (Si extraído con NaOH, Sin) son bajos (0-0.2%) (figura 1.11). Los de Si extraído en oxalato amónico (Sio, considerado como Si reactivo) son incluso indetectables. El Fe libre total (Fed) mostró la misma tendencia que el Fe total ( $r^2=0.76$ ), con las concentraciones más bajas en los horizontes E (0.01-0.03%) y las más altas en los spódicos (2.8% en ACB-I y 2.3% en ACB-II, lo que equivale a un 41% y un 53 % del FeT, respectivamente). El Fe en formas no cristalinas, tanto orgánicas como inorgánicas (Feo) se distribuye de manera similar al Fed ( $r^2=0.82$ ). Los contenidos de Feo representan hasta un 75-90% del Fed en los horizontes spódicos, pero menos del 50% en el resto de los horizontes. El pirofostato-Na extrajo hasta el 100% del Feo, lo que indica que prácticamente todo el Fe reactivo está en forma de compuestos orgánicos (Fep) (figura 1.11). La cantidad de Al libre total (Aln) presenta sus valores más altos en el horizonte spódico, con un 0.8-1%, que es un 10- 11% del Al total. Los contenidos de Aln disminuyen por debajo del spódico hasta un 0.3% en la base del ACB-I, mientras que en ACB-II los valores de Aln se mantienen en 0.5-0.6%. Estos contenidos suponen un 7-14% del Al total en los horizontes B y C (figura 1.11). El Al extraído en oxalato amónico (Alo) es una pequeña parte del Al libre total, especialmente en ACB-II, en cuyos horizontes B y C es sólo el 20-25% del Aln. El Aluminio extraído en pirofosfato (Alp) constituye un 80-100% del Alo, con concentraciones máximas en los horizontes spódicos (0.39-0.65%) y mínimas en los E (0.02-0.04%) (figura 1.11). La acumulación de Alp, que representa la cantidad de Al asociado a materia orgánica por unidad de volumen, es pequeña en los horizontes E ( $<0.5 \text{ g dm}^{-3}$ ). Los valores máximos se dan en los subhorizontes Bh (4.7-6.6  $\text{g dm}^{-3}$ ), mientras que en los Bhs son notablemente menores (1.4-2.8  $\text{g dm}^{-3}$ ).

#### FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS

De estos resultados se desprende que una pequeña parte del Fe y una un poco mayor del Al de los dos suelos se encuentran formando compuestos cristalinos secundarios, con las mayores cantidades en los horizontes más profundos,

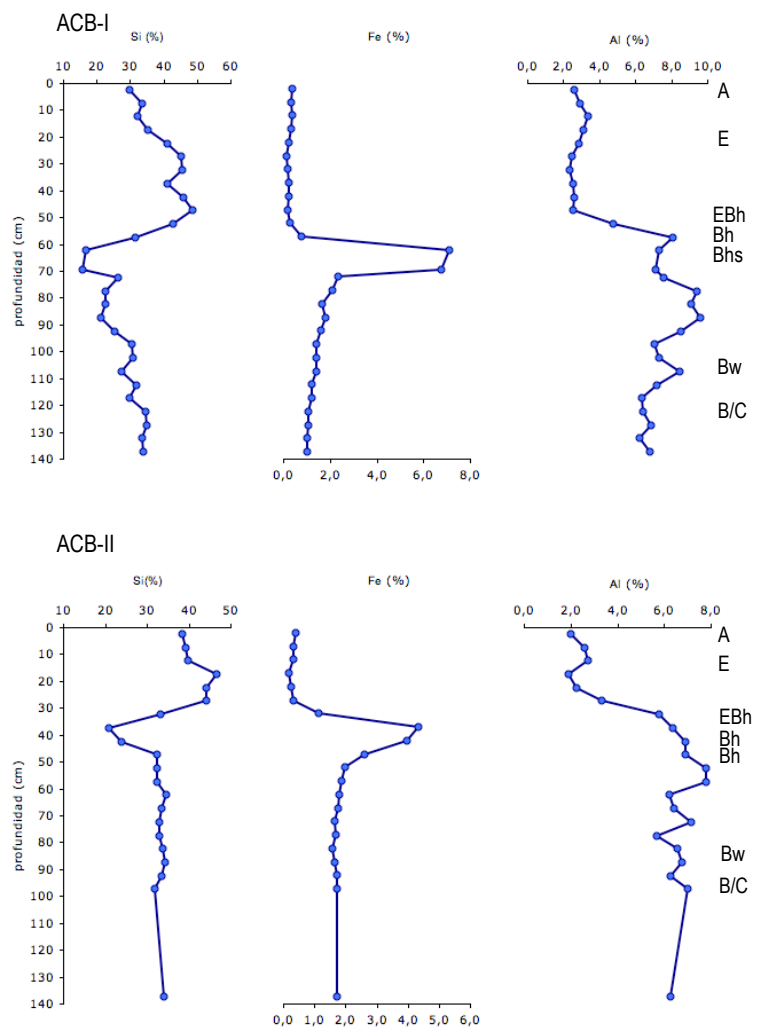


Figura 1.10. Variación vertical de las concentraciones de Si, Fe y Al totales de los suelos ACB-I y ACB-II.

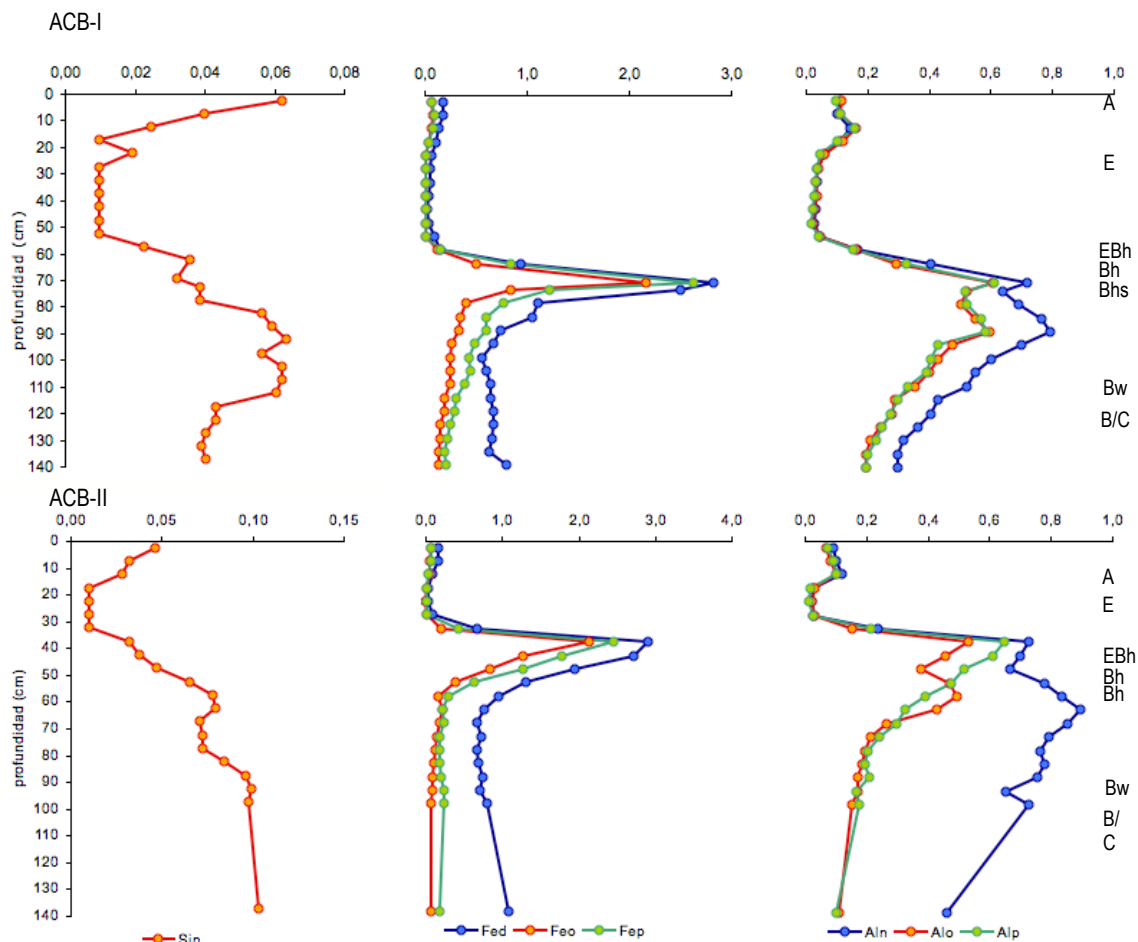


Figura 1.11. Variación vertical de Si, Fe y Al extraídos mediante NaOH, Ditionito-Citrato-Na, oxalato amónico ácido y pirofosfato-Na de los suelos ACB-I y ACB-II, expresados en %.

especialmente de ACB-II, como muestran los cálculos de las fracciones Alc (Aln-Alo) y Fec (Fed-Feo). Otros estudios han identificado este tipo de compuestos en podzoles ácidos bien drenados. El Al liberado durante la meteorización puede ser movilizado como  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  y precipitar debido al incremento de pH, originando gibbsita de diferentes grados de cristalinidad (Farmer *et al.* 1983). También la caolinita es un mineral estable en podzoles de la zona templada, en concreto en los estudiados por Macías *et al.* (1986) en la misma zona que los podzoles ACB-I y II. Por su parte, la solubilidad del Fe disminuye con el aumento del pH y puede precipitar formando goetita en horizontes B y C (Karlton *et al.*, 2000). Estas formas cristalinas de Fe de carga variable han sido identificadas en horizontes spódicos por otros autores, pero los resultados de las extracciones selectivas indican que no tienen una gran importancia cuantitativa (Johnson y McBride, 1989; Gustafsson *et al.*, 1998a).

El Si libre (Sin) parece estar en su totalidad formando compuestos cristalinos ( $\text{Sic}=\text{Sin-Sio}$ ), dada la ausencia de Si reactivo (Sio). La cantidad de Sic está correlacionada con la de Alc ( $\text{Alc}=\text{Aln-Alo}$ ) ( $r^2=0.71$ ), lo que sugiere que el Si libre corresponde en su totalidad a aluminosilicatos cristalinos, en cantidades mayores en ACB-II que en ACB-I, quizás a consecuencia del mejor drenaje del primero, dado que las condiciones oxidantes favorecen la estabilidad de este tipo de compuestos. Además, de acuerdo con Shoji y Fujiwara (1984) y Parfitt (1989), los valores de pH de los suelos ACB son demasiado bajos para la formación de aluminosilicatos de bajo grado de orden como la imogolita ( $\text{pH}<4.9$ , que es el valor umbral establecido por Shoji y Fujiwara (1984) para la formación de este tipo de compuestos inorgánicos amorfos).

No se encontraron evidencias de la existencia de compuestos inorgánicos amorfos de Fe ni de Al, como se refleja en la relación entre Al y Fe extraídos en pirofosfato-Na y los extraídos en oxalato amónico (Fep/Feo y Alp/Alo). Ambas relaciones son próximas a 1 en los dos suelos, indicando que prácticamente todo el Fe y el Al están unidos a materia orgánica (figura 1.12). Incluso en algunas muestras se encontraron relaciones Alp/Alo y Fep/Feo  $>1$ . La causa de esto no está clara, pero es

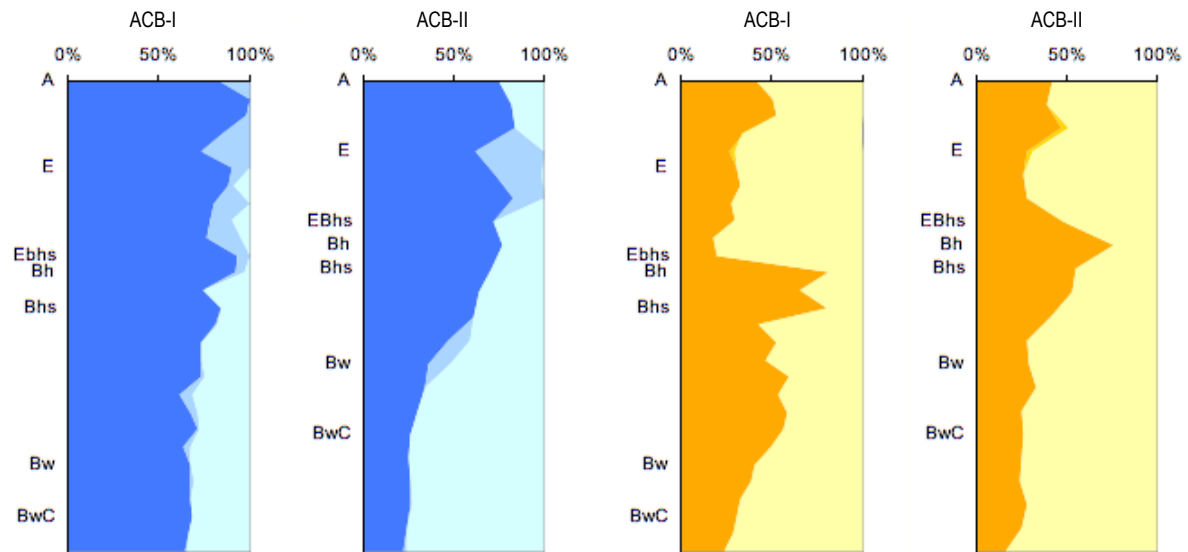


Figura 1.12. (a) Fracciones de Al: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) y (b) fracciones de Fe: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) de los suelos ACB-I y II.

conocida la importancia del  $\text{Al}(\text{OH})^{+3}$  en la solubilidad del Al en los horizontes B de podzoles (Gustafsson *et al.*, 1998b; Jansen *et al.*, 2005) y la capacidad del pirofosfato para disolver compuestos inorgánicos de Al de cierta cristalinidad (Kaiser y Zech, 1996). Los valores  $\text{Fep}/\text{Feo} > 1$  podrían ser debidos a la disolución de ferrihidritas por el pirofosfato-Na (Kassin *et al.*, 1984; Schuppli *et al.*, 1983).

## FASES ORGÁNICAS

Tanto Fep como Alp tienen una correlación baja con el Cp si consideramos la totalidad de las muestras. En el caso del Alp, se distribuye con respecto al Cp en dos poblaciones muestrales (figura 1.13): una que incluye a los horizontes A, E y Bh, y otra que comprende las muestras más profundas de los spódicos y los horizontes C, con altos coeficientes de correlación si las consideramos por separado ( $r^2 = 0.92$  y  $0.88$  los A E y Bh y de ACB-I y II respectivamente, y  $r^2 = 0.95$  y  $0.97$  los Bhs, BC y C). El Fep muestra una situación similar, con dos subpoblaciones de muestras altamente correlacionadas con el Cp, pero

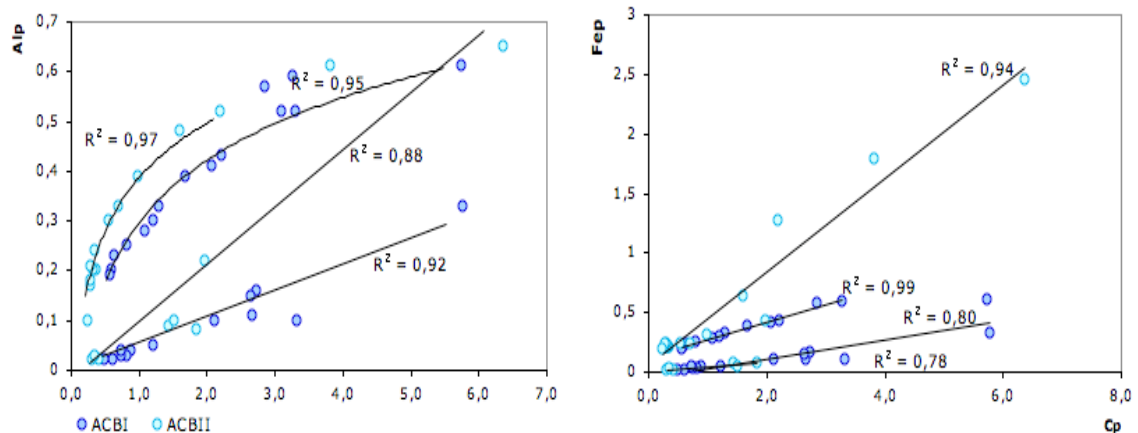


Figura. 1.13. Representación de la relación de las concentraciones de Al y Fe extraídos en pirofosfato-Na con respecto al C extraído con pirofosfato-Na. Las muestras se distribuyen en dos subpoblaciones, que corresponden a los horizontes A-E-Bh y Bs-Bw-C para el Al y A-E y Bh-Bs-Bw-C para el Fe separando las zonas de transporte y de acumulación de cada elemento.

una de ellas comprende a los horizontes A y E ( $r^2=0.80$  y  $0.78$  en ACB-I y II), y la otra a los Bh, Bs, B y C ( $r^2=0.98$  y  $0.97$  en ACB-I y II respectivamente) (figura 1.13). Por lo tanto hay una clara relación entre el Cp y Alp y Fep. La relación entre el Cp y el C total es también alta ( $r^2=0.85$ ), y el Cp representa un promedio del 63% del C total (llegando al 90% en los horizontes spódicos). Estas relaciones nos permiten considerar al Alp y Fep como indicadores de la cantidad de Al y Fe asociado a materia orgánica, ya sea adsorbidos como Al y Fe elementales o como oxihidróxidos de estos elementos. Por lo tanto, el hecho de que Alp y Fep sean prácticamente iguales a Alo y Feo implica efectivamente que la gran mayoría del Al y el Fe reactivos están asociados con la materia orgánica. Esta unión preferencial de los metales a los compuestos orgánicos concuerda con los hallazgos de otros autores de que la precipitación de compuestos inorgánicos amorfos está limitada en los podzoles de la zona templada ricos en materia orgánica (Farmer, 1980; Buurman y van Reeuwijk, 1984; Inoue y Huang, 1986, 1990; Buurman y Jongmans, 2005).

En términos generales, la cantidad de Al y Fe extraídos con pirofosfato-Na por mol de C aumenta con la profundidad. La relación Alp+Fep/C, que se considera una estimación de la cantidad de metales complejados por la materia orgánica, tiene valores bajos en el horizonte A de ambos suelos ( $0.01$ - $0.02$ ), con un contenido de C moderadamente alto ( $3.5$ - $6\%$ ) y pequeñas cantidades de Alp y Fep (figura 1.14). Esto implica que la materia orgánica en superficie tiene poca capacidad de adsorción de metales y que se trata de materia orgánica poco evolucionada. Las condiciones de acidez en estos horizontes favorecen que los complejos que se forman permanezcan solubles y puedan migrar a través del perfil (Jansen *et al.*, 2001, 2004, 2005). A medida que aumenta la profundidad, la relación Alp+Fep/C aumenta ligeramente hasta la parte más profunda del horizonte E. Algunos autores proponen que la relación Alp+Fep/C aumenta a consecuencia de la descomposición de la materia orgánica durante la migración (Boudot *et al.*, 1989; Lundstrom *et al.* 2000b), pero esto parece poco probable en estos suelos, dado que el pH ácido y la escasez de nutrientes limitan la tasa de descomposición. Nuestra hipótesis es que, durante la migración, los compuestos orgánicos van adsorbiendo más metales, y este proceso produce el incremento de la relación Alp+Fep/C. La existencia de compuestos organometálicos de baja estabilidad a lo largo de todo el horizonte E y en las muestras más superficiales del spódico refuerzan esta hipótesis.

En los horizontes spódicos, la relación Alp+Fep/Cp es  $>0.1$  (figura 1.14), superando ampliamente el valor de referencia propuesto por Jansen *et al.* (2004) y Nierop *et al.* (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos por saturación de las posiciones de adsorción ( $\sim 0.03$ ). Estos resultados junto con los de las extracciones selectivas y la relación de éstas con el Cp, indican que la precipitación de compuestos orgánicos es el principal mecanismo de inmovilización en los suelos ACB, lo que concuerda con las observaciones de McKeague *et al.* (1978) acerca de que el aumento de la relación metal-C provoca una solubilidad decreciente de los compuestos orgánicos y su precipitación. La inmovilización de los compuestos orgánicos por adsorción a superficies minerales secundarias, que proponen algunos autores (Jardine *et al.*, 1989; Jones y Bassington, 1998; Wiechmann, 1975), no puede ser descartada en estos suelos, en tanto no se descarte que el pirofosfato disuelve oxihidróxidos asociados a materia orgánica (Schuppli *et al.*, 1983; Kaiser y Zech, 1996).

En la parte superior del horizonte spódico los altos valores de la relación Alp+Fep/C responden a un fuerte incremento del Fep, mientras que el Alp mantiene valores similares a los del horizonte E.

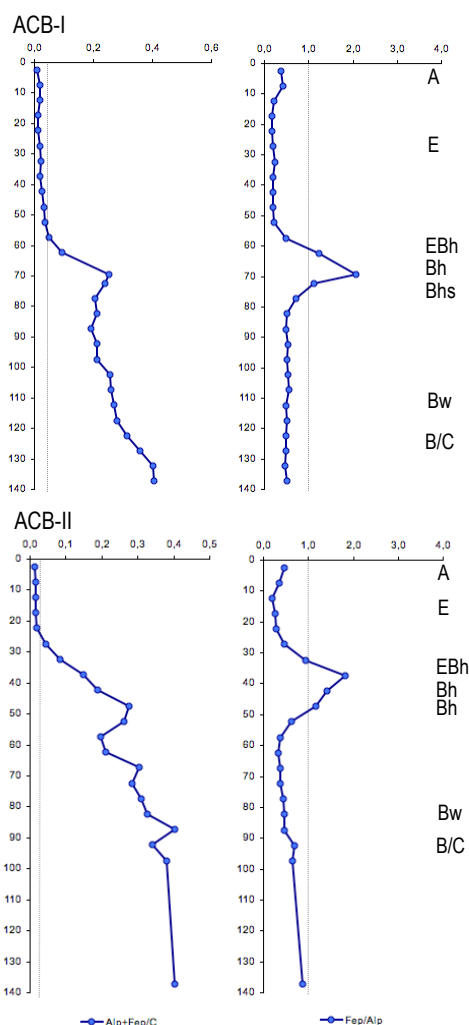


Figura 1.14. Variación con la profundidad de las relaciones molares Alp+Fep/C y Fep/Alp, en los suelos ACB-I y II. En las gráficas de la izquierda, la línea de puntos marca el valor  $\text{Alp} + \text{Fep}/\text{C} = 0.03$  que es el valor umbral propuesto por Jansen *et al.* (2004) y Nierop *et al.* (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos debido a la saturación de sus posiciones de adsorción. En las gráficas de la derecha, la línea de puntos señala el valor  $\text{Fep}/\text{Alp} = 1$  que supone que las posiciones de adsorción se encuentran ocupadas por Al y Fe en igual medida.

En estas muestras, la relación molar  $Fep/Alp$  está entre 1.0-2.1, indicando que la mayoría de las posiciones de adsorción de la materia orgánica están ocupadas por Fe en lugar de Al (figura 1.14). A mayor profundidad, el  $Alp$  aumenta bruscamente, lo que provoca que los valores de la relación  $Alp+Fep/Cp$  permanezcan altos a pesar de la disminución de  $Fep$ . En estas muestras la relación molar  $Fep/Alp$  es  $<0.5$ . Esto sugiere que el Al se transporta a mayores profundidades que el Fe, como han observado otros autores (Righi y Lorphelin, 1987; Blaser *et al.*, 1997). Esta precipitación diferencial se debe a que a  $pH = 4-4.5$ , en competencia con el Al, el Fe es dominante en el precipitado a relaciones  $Alp+Fep/C$  altas (Nierop *et al.*, 2002). Esto provoca una precipitación más temprana del Fe a medida que el  $pH$  aumenta con la profundidad. Otra posibilidad es que se esté produciendo una removilización del Al acumulado. En condiciones ácidas, la contribución de ácidos orgánicos desde la superficie puede producir una acidificación suficiente para provocar la redisolución del Al precipitado en los horizontes B (principalmente el de los complejos más lábiles) que sería movilizado de la parte superior de los spódicos y precipitado a mayores profundidades (Buurman y Jongmans, 2005; Jansen *et al.*, 2005), contribuyendo al desarrollo del horizonte E y la profundización del spódico. Las condiciones no serían lo suficientemente ácidas para la removilización del Fe, lo que resultaría en esta diferenciación de zonas de inmovilización preferente (Jansen *et al.*, 2005; Nierop *et al.*, 2002). Esta redisolución del Al provocaría una mayor susceptibilidad de la materia orgánica a ser descompuesta por los microorganismos, lo que produciría en última instancia el desarrollo del horizonte E y la profundización del spódico, tal y como proponen Buurman y Jongmans (2005) para podzoles no boreales. Los datos de fraccionamiento y  $pH$  obtenidos indican que ambos mecanismos son posibles y probablemente actúan sinérgicamente.

#### FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS

La figura 1.15 muestra las concentraciones de Al extraído con  $CuCl_2$ ,  $LaCl_3$  y  $KCl$  ( $AlCu$ ,  $AlLa$ ,  $AlK$ , en  $cmol_c.kg^{-1}$ ) en relación al Al extraído en pirofosfato-Na. El pirofosfato-Na extrajo más Al que el  $CuCl_2$  y éste más que el  $LaCl_3$  y  $KCl$ , como encontraron García-Rodeja *et al.* (2004) en los estudios de fraccionamiento del Al que llevaron a cabo en suelos desarrollados sobre materiales volcánicos. La distribución en profundidad del  $AlCu$  es análoga la del  $Alp$  ( $r^2=0.87$ ,  $n=49$ ). El  $AlCu$  representa el 30-40% del  $Alp$  en los horizontes Bs y C, mientras que alcanza el 54-85% en los A y el 54-72% en los Bh. Datos similares fueron encontrados por Dahlgren y Walker (1993) que obtuvieron porcentajes entre el 50% y el 80% en horizontes B de podzoles. Por su parte, el  $AlLa$  y  $AlK$ , se distribuyen de forma distinta al  $Alp$  y  $AlCu$ , con contenidos máximos en la parte superficial de los suelos, decrecientes con la profundidad y altamente correlacionados entre sí ( $r^2=0.89$ ,  $n=49$ ). Ambos están significativamente correlacionados con el  $Cp$  ( $r^2=0.73$  y  $0.67$ ,  $n=49$ ), especialmente en los horizontes A y E ( $r^2=0.85$  y  $0.93$ ,  $n=17$ , respectivamente).

Todas las fracciones calculadas a partir de estas extracciones tienen sus valores más bajos en los horizontes E ( $Al_{oh}=Alp-AlCu$ , 1-5  $cmol_c.kg^{-1}$ ;  $Al_{om}=AlCu-AlLa$ , 0-2  $cmol_c.kg^{-1}$ ;  $Al_{ol}=AlLa-AlK$ , 0-0.46  $cmol_c.kg^{-1}$ ) y los máximos en los spódicos ( $Al_{oh}=Alp-AlCu$ , 27-44  $cmol_c.kg^{-1}$ ;  $Al_{om}=AlCu-AlLa$ , 10-30  $cmol_c.kg^{-1}$ ;  $Al_{ol}=AlLa-AlK$ , 1.79-5.2  $cmol_c.kg^{-1}$ ). El cálculo de

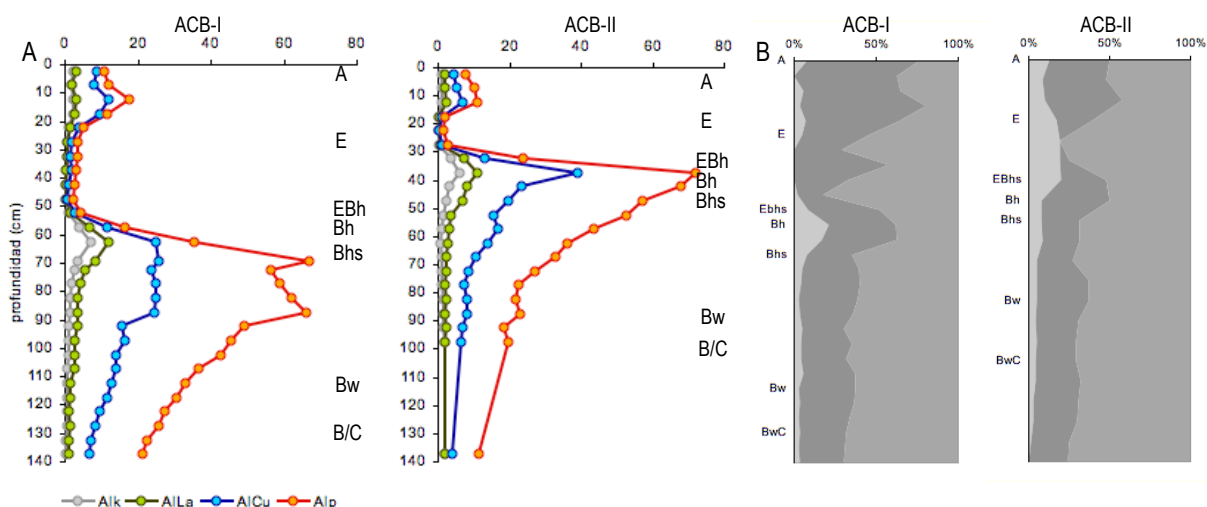


Figura 1.15 . (a) Variación vertical de la cantidad de Al extraído mediante  $KCl$ ,  $LaCl_3$ ,  $CuCl_2$  y pirofosfato de Na, expresados en  $cmol_c.kg^{-1}$  y (b) Distribución de las proporciones de las fracciones de alta ( $AlH=(Al_{oh}*100)/Alp$ ), media ( $AlM=(Al_{om}*100)/Alp$ ) y baja ( $AlB=(Al_{ol}*100)/Alp$ ) estabilidad con respecto al total de formas organometálicas ( $Alp$ ).

abundancias relativas de cada una de las fracciones con respecto al Alp (que se considera el total del Al asociado a materia orgánica), evidencia que los compuestos de elevada estabilidad son los más abundantes porcentualmente. Éstos suponen hasta el 80% de todo el Al ligado a materia orgánica en los horizontes E, y más del 60% en los horizontes Bs, B y C. Las abundancias más bajas se dan en los horizontes A, donde predominan los compuestos de estabilidad moderada (57-77%). El porcentaje de compuestos de moderada y alta estabilidad están inversamente correlacionados ( $r^2=0.86$ ,  $n=49$ ). La fracción de baja estabilidad es proporcionalmente menos importante, con la mayor abundancia en el horizonte E de ACB-II (20%) y en el Bh de ACB-I (21%) (figura 1.15).

La fracción de Al que se encuentra formando complejos organometálicos más lábiles (Alol = AILa-AIK) está correlacionada con el Cp en los horizontes A, E y Bh ( $r^2=0.70$ ,  $n=22$ ), mientras que la cantidad de Al en complejos de alta estabilidad (Aloh=Alp-AICu) lo está en los Bs, B y C ( $r^2=0.81$ ,  $n=27$ ). El Alom (AICu-AILa) es la única fracción que se correlaciona con el Cp tanto en los horizontes eluviales ( $r^2=0.87$  en A, E y Bh) como en los acumulativos ( $r^2=0.88$  en Bhs, Bs y B/C), aunque en dos poblaciones separadas. Se sugiere que la fracción más lábil está principalmente implicada en el transporte, mientras que la más estable lo está en los mecanismos de inmovilización. La fracción Aloh, además, se relaciona con los valores de acumulación de Al asociado a materia orgánica ( $r^2=0.98$ ,  $n=49$ ), indicando que ésta es la fracción que se acumula preferentemente. Además, la proporción de Al en complejos de alta estabilidad ( $AIH=Aloh*100/Alp$ ) está correlacionada con el inventario de C en las muestras de los Bh, Bs, B y C ( $r^2=0.63$ ,  $n=22$ ). Cuanto menor es la cantidad de C total, más estables son los compuestos organoaluminicos que se encuentran acumulados, sugiriendo una descomposición preferencial de los complejos de menor estabilidad.

Aloh y Alom (que covarían de forma inversa:  $r^2=0.75$ ,  $n=49$ ) muestran estar relacionados, además, con la relación Alo/AIT ( $r^2=0.71$  y  $r^2=0.81$ ,  $n=49$ , respectivamente) y con las concentraciones de Si total ( $r^2=0.57$  y  $r^2=0.73$ ,  $n=49$ , respectivamente). Por lo tanto parece haber una relación entre la cantidad de complejos de mayor estabilidad y el grado de meteorización y se sugiere que el tiempo puede ser un factor influyente en la mayor acumulación y estabilidad de los compuestos organometálicos en podzoles, como ha sido anteriormente observado por Skjemstad *et al.* (1992).

La estabilización de la materia orgánica con Al parece ser importante en su preservación ante los procesos de degradación (Boudot *et al.*, 1989). La relación molar Alp/C está correlacionada con AIH en los horizontes Bh, Bs, B y C (AIH  $r^2=0.59$ ). Según aumenta la relación Alp/C también lo hace la proporción de compuestos organoaluminicos de alta estabilidad, en detrimento, principalmente, de los de estabilidad moderada. Schwesig *et al.* (2003) observaron que la adsorción de Al por la materia orgánica puede llegar a aumentar su tiempo de residencia hasta en un 50%. Según estos autores, una relación  $Al/C > 0.1$  incrementa la resistencia a la biodegradación de los compuestos orgánicos hasta cuatro veces. Se concluye que la meteorización y el tiempo favorecen una mayor estabilidad de los complejos organoaluminicos, con la preservación preferente de los complejos más estables y (lenta) descomposición de los más lábiles. Adicionalmente, no se descarta una transformación de los complejos de moderada estabilidad en complejos altamente estables, con el aumento del Al reactivo en el suelo.

Por otra parte, la fracción de Al que forma complejos organoaluminicos de baja estabilidad (Alol=AILa-AIK) está correlacionada con el Fep ( $r^2=0.74$ ) y con la relación molar Fep/Alp ( $r^2=0.71$ ). Esto sugiere que el Fe es complejoado preferentemente por materia orgánica relativamente fresca y migra en profundidad en complejos de baja estabilidad, lo que se pone de manifiesto a través de altos contenidos de AILa en el horizonte Bh y una buena correlación de éste con el Fep. Los mecanismos que rigen la dinámica del Fe en podzoles se encuentran todavía poco estudiados, y sería necesario un fraccionamiento más exhaustivo para definir los implicados en la dinámica del Fe en relación a la materia orgánica.

### 1.3.3 Podzoles de zona tropical: suelos BG e IC

#### PROPIEDADES QUÍMICAS GENERALES

Las variaciones vertical de las propiedades químicas generales de los suelos BG e IC se representan en la figura 1.16. Los podzoles BG6, BG11 e IC21 son suelos ácidos, con valores de pH comparables a los encontrados en otras investigaciones sobre podzoles de la misma zona (Coelho, 2008; Gomes, 2007a,b), los valores más altos se observan en el suelo IC21 (4,3-6,0), mientras que en BG6 varían entre 3,8-5,5 y en BG11 entre 4,3-5,4. Los valores más bajos se dan, en los tres suelos, en los horizontes superficiales, sugiriendo cantidades considerables de ácidos orgánicos, y en los spódicos de BG6 y BG11, que tienen también contenidos altos de materia orgánica (figura 1.16). Los valores de pH más elevados se dan en



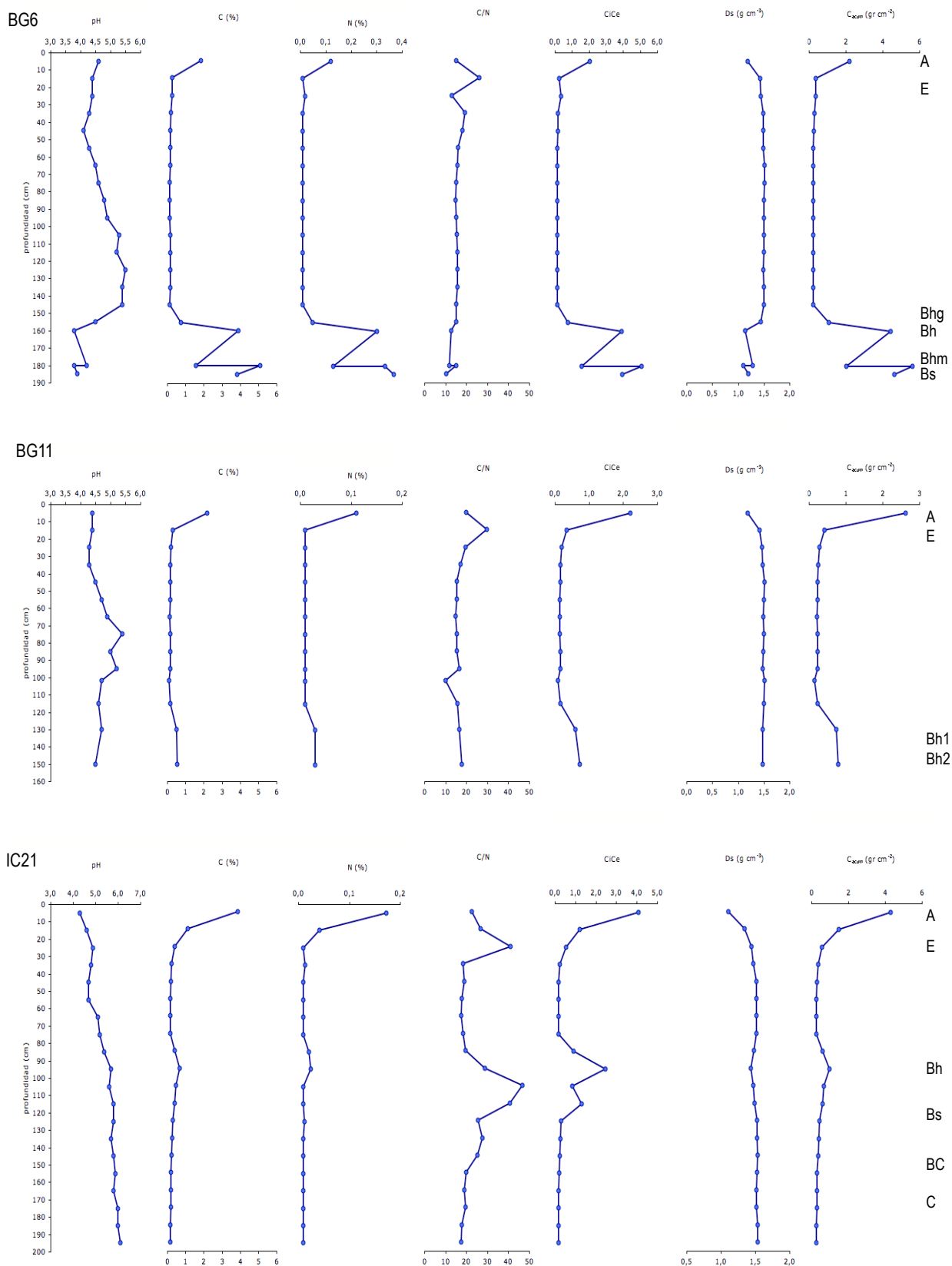


Figura 1.16. Variación con la profundidad de los valores de pH en agua, C total (C, %), acumulación de C (Cacum, g/dm<sup>3</sup>), N total (%), relación C/N, capacidad de intercambio catiónico (C/ce, cmolc/kg) y densidad del suelo (Ds) representadas con respecto a la profundidad, de los suelos ACB-I y II.



los horizontes E, como consecuencia de la carencia de materia orgánica, y en el spódico de IC21. La C<sub>ic</sub> es baja, con una variación similar a la del contenido de materia orgánica y el complejo de intercambio está fuertemente dominado por Al, como es frecuente en este tipo de suelos, a consecuencia de la lixiviación de cationes (Schaeztl y Mokma, 1988; Barrett y Schaeztl, 1992; Bain *et al.*, 1993). Los contenidos de C en los horizontes A son de 0.26-1.8%, 0.30-3.2% y 0.41-3.9% en BG6, BG11 e IC21 respectivamente (figura 1.16). En los horizontes E, el porcentaje de C es menor de 0.3% en los tres suelos. Los horizontes spódicos muestran el incremento de C característico de los podzoles, mayor en BG6 que en BG11 e IC21 (hasta 0.5% y 0.7% en BG11 e IC21 y hasta 3.9% en el Bh y 5.1% en Bhm de BG6) y tienen relaciones C/N relativamente bajas en BG6 (12-15 en los horizontes Bh y 10-12 en los Bhm) indicando la presencia de materia orgánica evolucionada, mientras que en BG11 los valores son mayores (16-18), y en IC21 muy elevados (>25). La edad de BG6 es mayor que la de los otros dos suelos, lo que apunta a que el tiempo puede ser un factor influyente en la acumulación y estabilidad del C en estos podzoles como encontraron también Skjemstad *et al.* (1992) en suelos semejantes desarrollados sobre dunas en Australia.

La densidad varía entre 1.1 y 1.5 kg dm<sup>-3</sup> (figura 1.16), de forma inversa a la del contenido de C ( $r^2=0.88$ ), con los valores más bajos en los horizontes A y los spódicos como consecuencia del contenido de materia orgánica, y los más altos en los E y los C. La acumulación de C tiene una variación vertical similar a la de concentración de C ( $r^2=0.99$ ), con valores máximos en los spódicos de BG6 (1.1-4.6 g dm<sup>-3</sup>) y en los horizontes A de los tres suelos (0.6-4.3 g dm<sup>-3</sup>) y valores más bajos en los spódicos de BG11 e IC21 (0.7-0.9 g dm<sup>-3</sup>) y en los horizontes E de todos los suelos (0.2-0.6 g dm<sup>-3</sup>).

#### COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Los contenidos de Si total son muy altos en los tres suelos, apenas sin variación vertical y con valores entre 39.5-42.0% (figura 1.17). La acumulación de Si total en los horizontes E es de 572.6-637.6 g dm<sup>-3</sup> y en los spódicos de 462.8-642.7 g dm<sup>-3</sup>, con valores por debajo de los

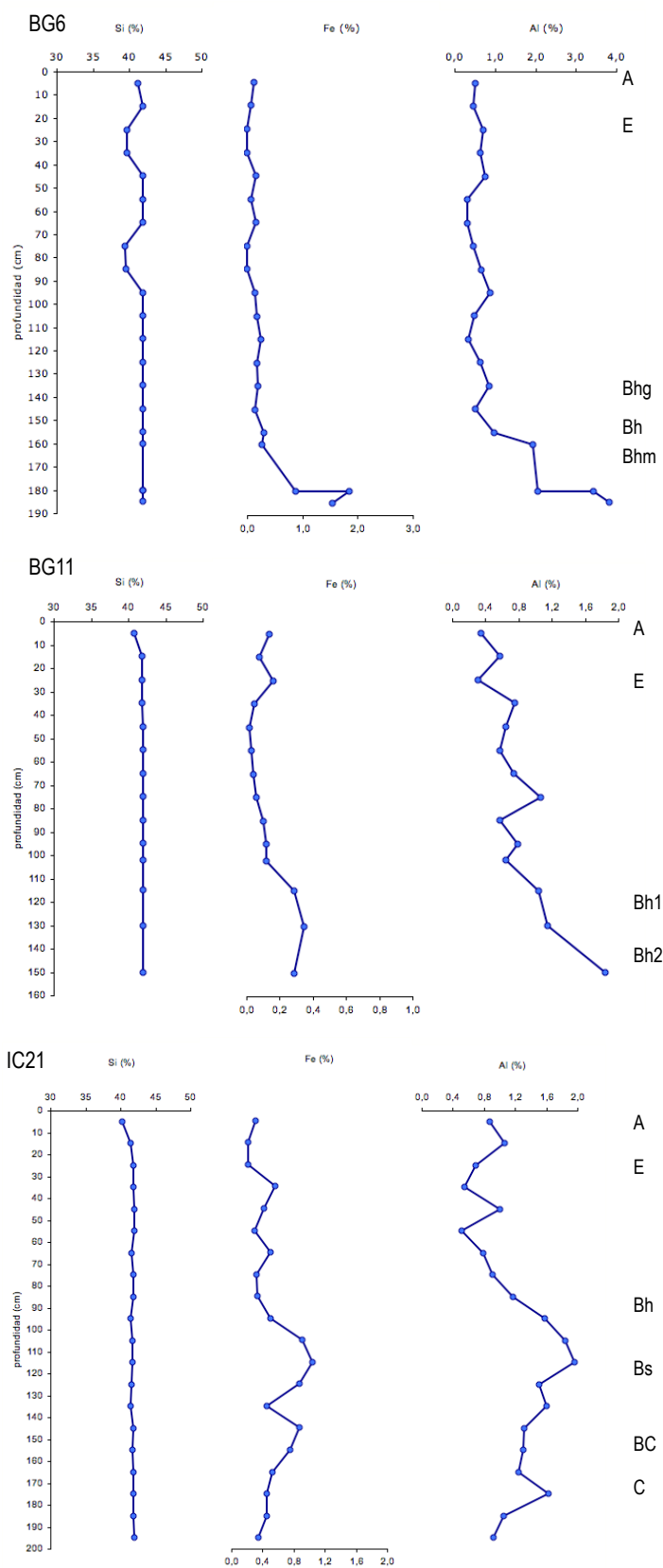


Figura 1.17. Variación de las concentraciones de Si, Fe y Al totales con la profundidad, expresados en %.

de los horizontes C ( $642.6 \text{ g dm}^{-3}$ ). Las concentraciones de Fe total (FeT) varían desde 0.02-0.26% en los horizontes E, hasta 0.31-1.85% en los horizontes spódicos. Los mayores valores de acumulación de Fe se dan en el horizonte spódico de BG6 ( $9.2\text{-}47.4 \text{ g dm}^{-3}$ ) y los más bajos en los E y los A ( $0\text{-}29.6 \text{ g dm}^{-3}$ ). El Al total tiene sus concentraciones más bajas en los horizontes A y E (0.5-1.1%) de los tres suelos, mientras que las más altas se dan en los spódicos, con contenidos que en el caso de BG11 e IC21 están entre 1.2-2.0% y en BG6 entre 1.0-3.8%, con los valores máximos en los horizontes cementados Bhm (figura 1.17). La acumulación de Al tiene valores máximos en las muestras de los horizontes spódicos con valores de ( $14.0\text{-}47.6 \text{ g dm}^{-3}$ ) y los más bajos en los A y los E ( $4.7\text{-}19.3 \text{ g dm}^{-3}$ ).

Estos valores de Si, Al y Fe totales muestran el grado extremo de meteorización al que están sometidos estos suelos, a consecuencia de las condiciones ambientales de elevada temperatura y precipitación. Los pocos minerales alterables que contenía el material de partida han sido disueltos casi totalmente, como demuestran los elevados porcentajes de Si. También el Fe y el Al han sido lavados de los horizontes eluviales, y sólo en los spódicos aparecen ciertas cantidades de estos metales. Los contenidos de FeT y AlT y su acumulación en los horizontes spódicos con respecto a los valores de los horizontes C (que se supone que no están afectados por el proceso de podzolización), son coherentes con el transporte de Fe, Al y materia orgánica en los horizontes A y E y su precipitación en los Bh y Bs. La transición entre la zona de transporte y la acumulativa se da de forma brusca en el suelo BG6, y más paulatinamente en BG11 e IC21.

#### FRACCIONAMIENTO DE Al, Fe, y Si

Los contenidos de Si extraíble en NaOH (Sin) son extremadamente bajos ( $<0.001\%$ ) (figura 1.18), al igual que los de Si extraído en oxalato amónico (Sio). Estos últimos están incluso por debajo del límite de detección en algunas muestras.

El Fe libre total, estimado mediante la extracción con ditionito-citrato-Na (Fed) tiene concentraciones de tan sólo 0.01-0.16% en los horizontes A (figura 1.18). En los horizontes subsuperficiales (tanto en los E como en los Bh y Bhm) de BG6 y BG11 el contenido en Fed es indetectable, probablemente debido a la naturaleza hidromórfica de estos suelos, que provoca la reducción y movilidad de Fe. El suelo IC21, bien drenado, tiene mayores contenidos de Fe libre total en los horizontes spódicos, con valores que alcanzan el 0.26%. El Fe extraído en oxalato amónico (Feo) muestra, en los suelos BG6 y BG11, contenidos máximos de 0.01% en los horizontes A. En IC21, los contenidos de Feo son hasta el 75-100% del Fed en los horizontes spódicos, pero menos del 40% en el horizonte A (figura 1.19). En el horizonte E no se detecta Feo. El Fe extraído en pirofostato-Na (Fep) tiene la misma variación que el Feo ( $r^2=0.99$ ). La pendiente de la recta de regresión entre ambas variables ( $\text{Fep}=0.91*\text{Feo}$ ) indica que una media del 91% del Fe reactivo está en formas orgánicas (figura 1.19).

La cantidad de Al extraído con NaOH (Aln) es prácticamente igual a la de Alo  $r^2=0.99$  con una relación entre ellas próxima a 1 (la pendiente de la recta de regresión es de 0.98) y ambas tienen sus máximas concentraciones en los horizontes spódicos de los tres suelos (0.08-0.18%) y los cementados de BG6 (0.25-0.26%), mientras que en el resto de los horizontes es  $<0.03\%$  (figura 1.18). El Al extraído en pirofosfato (Alp) tiene concentraciones similares al Alo en BG6 y BG11 ( $r^2=0.99$ , con una pendiente de la recta de regresión de 0.94), pero en el caso de IC21 las concentraciones de Al obtenidas en la extracción con pirofosfato-Na son mayores que las obtenidas en oxalato amónico (figura 1.19). La acumulación de Alp por unidad de volumen es, en general, muy baja, con los valores mínimos en los horizontes A y E ( $<0.2 \text{ g dm}^{-3}$ ) y los máximos en los spódicos ( $0.5\text{-}3.7 \text{ g dm}^{-3}$ ).

#### FASES INORGÁNICAS SECUNDARIAS

Con los resultados obtenidos en las extracciones selectivas, parece inequívoco el predominio de las formas organometálicas en detrimento de la presencia de formas minerales (cristalinas o no) que, según Gomes *et al.* (2005) es característico de podzoles y suelos podzólicos en áreas similares de Brasil.

En los tres suelos estudiados, el contenido de Al libre total es similar al Al reactivo. Se detectaron pequeñas diferencias entre ambas fracciones ( $<10\%$ ) que, a la vista de la ecuación de regresión entre el Aln y el Alo ( $r^2=0.99$ ; pendiente 0.98;  $n=45$ ), fueron atribuidas al error metodológico inherente a la técnica analítica y/o a la heterogeneidad de las muestras. De igual forma, el Alo está correlacionado con el Alp en los suelos BG6 y BG11, lo que coincide con los resultados de Gomes *et al.*, (2005) para Espodosolos bajo vegetación de restinga de áreas próximas a los aquí estudiados (Ilha do Cardoso-SP). Sin embargo, todas las muestras del suelo IC21 tienen valores de la relación  $\text{Alp}/\text{Alo}>1$ , es decir, que el pirofosfato-Na parece extraer más aluminio que el oxalato amónico. Estos resultados evidencian la falta de especificidad de los

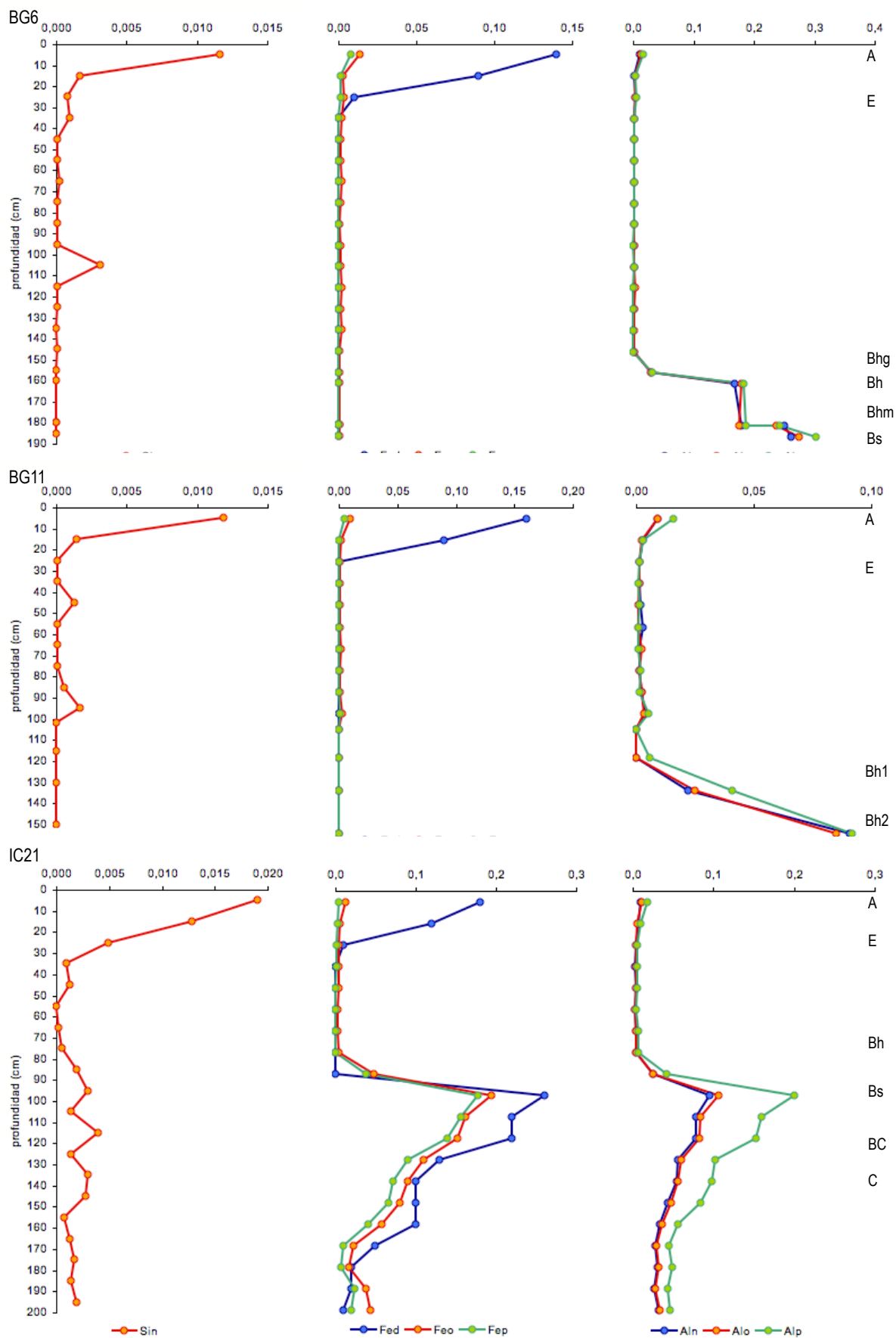


Figura 1.18. Variación vertical de Si, Fe y Al extraídos mediante NaOH, ditionito-citrato-Na, oxalato amónico ácido y pirofosfato-Na de los suelos BG6, BG11 y IC21, en %.

extractantes, bien del pirofosfato-Na para formas asociadas a materia orgánica (Bascomb, 1968; Higashi *et al.*, 1981; Mackeague y Schuppli, 1982; Soon, 1993; Kaiser y Zeck, 1996; Sauer *et al.*, 2007), bien del oxalato (Shoji y Fujiwara, 1984; Farmer *et al.*, 1988; Skjemstad *et al.*, 1992a). La inespecificidad del oxalato fue constatada por Skjemstad *et al.*, (1992a) que encontraron, en podzoles de la costa australiana, que se pueden producir relaciones  $Al_p/Al_o > 1$  por la incapacidad del oxalato para extraer Al de complejos inorgánicos insolubles en ácido que presumiblemente abundan en horizontes Bh de podzoles de zonas tropicales (Holzhey *et al.*, 1975; Farmer *et al.*, 1983; Gomes *et al.*, 1988) y han sido identificados en podzoles de la misma zona (Lopes *et al.*, 2008).

Los valores de pH de los horizontes B spódicos de BG6 y BG11 están por debajo del valor umbral propuesto para la formación de aluminosilicatos de bajo grado de orden. Estas condiciones ácidas se consideran favorables a la formación de complejos organoaluminicos que provoca que no haya suficiente Al disponible para la precipitación de estos compuestos alofánicos (Shoji *et al.*, 1982; Shoji y Fujiwara, 1984). Las muestras del horizonte spódico de IC21 tienen valores de  $pH > 5.6$ , favorables para la formación de este tipo de compuestos. Sin embargo, los valores de Si encontrados en las extracciones con oxalato amónico y NaOH son insuficientes para la síntesis de aluminosilicatos no cristalinos de tipo alofana e imogolita. En las investigaciones sobre mineralogía de suelos del mismo tipo que BG6 y BG11 (Espodosolos Hidromórficos, Sistema Brasileiro de Classificação de Solos) en áreas próximas, Gomes (2005) tampoco encontró compuestos inorgánicos de este tipo.

Por otro lado, el ditionito citrato extrae cantidades muy bajas de Fe en los tres suelos, indetectables en los horizontes subsuperficiales de BG6 y BG11, en los que, debido a su naturaleza hidromorfa, el Fe se habría lixiviado. El suelo IC21 presenta mayores concentraciones de Fed con respecto a BG6 y BG11. Este suelo tiene valores de pH más altos en el horizonte spódico y el drenaje es bueno, circunstancias suficientes para promover condiciones químicas y biológicas que permitan que el Fe se encuentre en estado oxidado y, por lo tanto, sea más fácilmente precipitado, bien como complejos organometálicos (Jansen *et al.*, 2004) o como oxihidróxidos. Gomes (2005) también encontró concentraciones muy bajas, incluso indetectables, de Fe ( $Fed < 0.1\%$ ) en los podzoles hidromórficos de Ilha do Cardoso, al igual que Coelho (2008) en los estudios de fraccionamiento que llevó a cabo en esta misma área.

La relación  $Fe_o/Fed$ , utilizada por Blume y Schwertmann (1969) como estimación del grado de cristalinidad de los óxidos de Fe, es  $< 0.57$  en las muestras del horizonte spódico de IC21, lo que indica que el 43% del Fe libre total se encuentra en forma de óxidos cristalinos. La fracción de Fe en compuestos inorgánicos amorfos ( $Fe_o-Fep$ ) es muy pequeña en los tres suelos, especialmente en BG6 y BG11 ( $< 0.006\%$ ), aunque en IC21 los valores son hasta 4 veces mayores, entre 0.006 y 0.020% en los horizontes spódicos, lo que supone una pequeña parte de todo el Fe libre total (6-17%).

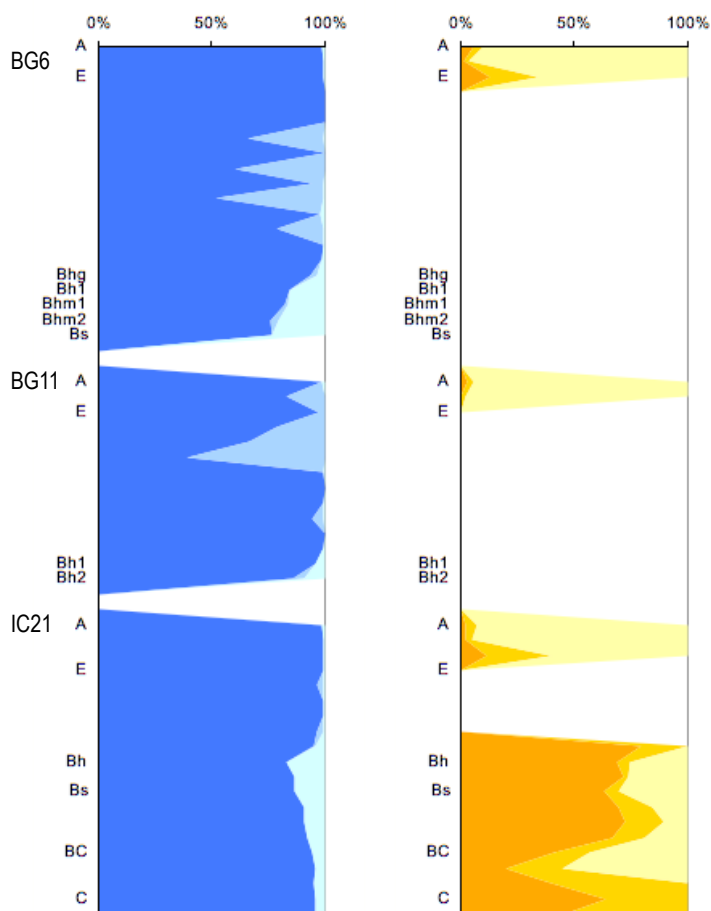


Figura 1.19. (a) Fracciones de Al: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) y (b) fracciones de Fe: ligado a materia orgánica (●), en compuestos inorgánicos amorfos (●) y en compuestos inorgánicos cristalinos (●) de los suelos BG6, BG11 y IC21.

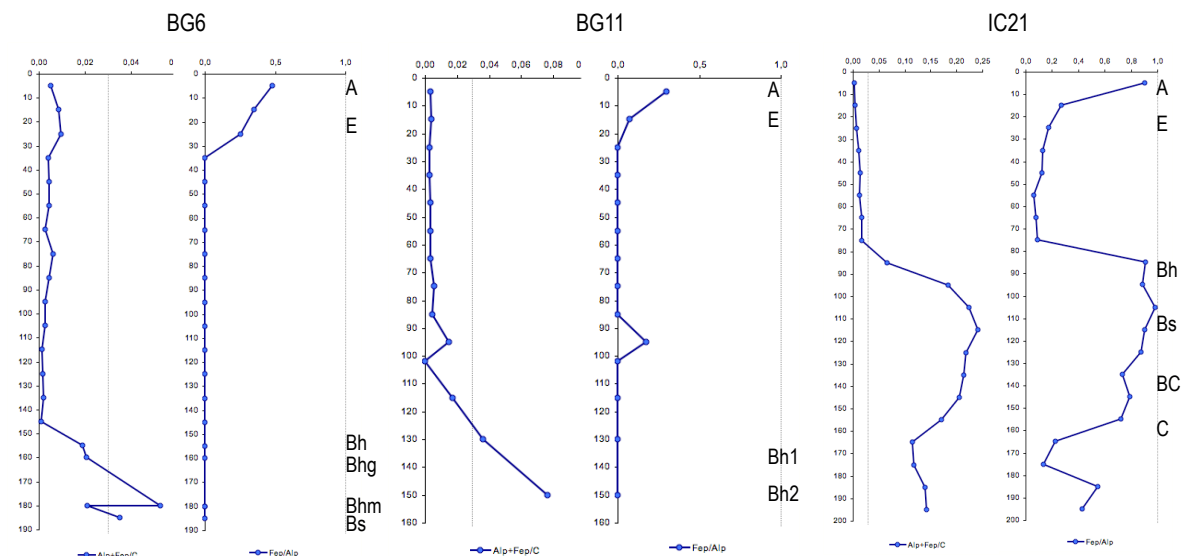


Figura 1.20. Variación vertical de las relaciones molares  $Alp+Fep/C$  y  $Fep/Alp$  en los suelos BG6, BG11 y IC21. En las gráficas de la izquierda, la línea de puntos marca el valor  $Alp+Fep/C=0.03$  que es el valor umbral propuesto por Jansen et al. (2004) y Nierop et al (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos debido a la saturación de sus posiciones de adsorción. En las gráficas de la derecha, la línea de puntos señala el valor  $Fep/Alp=1$  que supone que las posiciones de adsorción se encuentran ocupadas por Al y Fe en igual medida.

## FASES ORGÁNICAS

Las cantidades de Al extraído con pirofosfato-Na, indican que en los tres suelos existe Al asociado a compuestos orgánicos, aunque las cantidades son muy bajas, con valores próximos a cero en los horizontes A y E ( $<0.02\%$ ). Los valores máximos de cada suelo se dan en los horizontes spódicos ( $0.18-0.30\%$  en BG6,  $0.04-0.09\%$  en BG11 y  $0.08-0.20\%$  en IC21). El Alp está correlacionado con el contenido de C en tres suelos si se excluyen a los horizontes A, debido a que la materia orgánica de estos horizontes tiene propiedades complejantes muy diferentes a la del resto de los horizontes. En BG6 e IC21 esta correlación es alta ( $r^2=0.88$ ,  $n=19$  y  $r^2=0.71$ ,  $n=17$ , respectivamente), mientras que en BG11 es menor ( $r^2=0.58$ ,  $n=13$ ). El Fe extraído con pirofosfato-Na, sin embargo, no tiene relación con el contenido de C en BG6 y BG11, mientras que en IC21 sí existe una correlación significativa entre estas dos variables ( $r^2=0.77$ ,  $n=17$ ; de nuevo excluyendo los horizontes A), probablemente debido a la influencia de la naturaleza hidromórfica de los primeros. De hecho, las relaciones  $Fep/Alp$  indican que el metal dominante en las asociaciones organometálicas en los suelos BG6 y BG11 es el Al, con valores muy bajos ( $0.01$ , que indica que sólo el  $1\%$  de los metales complejados corresponde al Fe), a excepción de los horizontes A en los que el Fe ocupa un  $30-48\%$  de las posiciones de adsorción. En el horizonte spódico de IC21, en cambio, el Fe tiene un papel más relevante, con relaciones  $Fep/Alp$  de  $0.7-0.98$ , lo que quiere decir que los complejos organometálicos adsorben Fe y Al casi por igual, es decir, que ambos metales comparten protagonismo en la inmovilización de la materia orgánica en el horizonte spódico.

La cantidad de Al y Fe extraídos con pirofosfato-Na por mol de C es baja en los horizontes A y E de los tres suelos, como ponen de manifiesto los valores de la relación  $Alp+Fep/C < 0.017$  (figura 1.20). En los horizontes A se dan contenidos de C moderados ( $1.8-3.9\%$ ) y hay pequeñas cantidades de Alp y Fep. Esto implica que la materia orgánica en superficie tiene una baja capacidad de adsorción de metales, con relaciones  $Alp+Fep/C < 0.01$ , que sugieren que se trata de materia orgánica fresca (Wada e Higashi, 1976). El pH ácido en estos horizontes favorece que los complejos organometálicos que se forman permanezcan solubles y puedan migrar en profundidad (Jansen et al., 2004, 2005).

En el horizonte E tanto los contenidos de C como la cantidad de Fe y Al extraídos en pirofosfato-Na son muy bajos. La relación  $Alp+Fep/C$ , aunque aumenta ligeramente, se mantienen en valores  $< 0.02$  (figura 1.20) que sugieren que los complejos organometálicos permanecen insaturados y móviles (Jansen et al., 2004). La relación molar  $Alp/C$  en estas muestras es proporcional a la acumulación de Al ligado a materia orgánica ( $r^2=0.77$ ,  $n=24$ ), lo que unido a la escasez de nutrientes en los horizontes E, indica que el aumento de la relación  $Alp+Fep/C$  se produce a medida que los compuestos orgánicos van adsorbiendo metales, y no a consecuencia de la descomposición de la materia orgánica durante la migración como proponen algunos autores en podzoles boreales (Boudot et al., 1989; Lundstrom et al. 2000b). En las muestras de los

horizontes spódicos los valores de la relación  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{Cp}$  aumentan, levemente en los suelos BG6 y BG11, hasta valores de 0.02-0.05 y 0.04-0.08 respectivamente (figura 1.20), que son ligeramente superiores al valor de referencia propuesto por Jansen *et al.* (2004) y Nierop *et al.* (2002) para la precipitación de compuestos organometálicos por saturación de las posiciones de adsorción ( $\sim 0.03$ ) en las condiciones de pH de estos horizontes. Estas relaciones molares, unidas a las condiciones hidromorfas y la escasez de Fe, sugieren que la precipitación de los complejos organometálicos inducida por saturación de las posiciones de adsorción es un proceso secundario en relación a la precipitación física de los compuestos eluviados. Esto coincide con los resultados de van Breemen y Buurman (2002), quienes encontraron que los contenidos bajos de Fe disminuyen la precipitación química de la materia orgánica, dificultando la precipitación por complejación de metales, y domina la precipitación física mediante la adsorción de coloides orgánicos insaturados a las superficies de los complejos organometálicos previamente iluviados. El aumento de la relación  $\text{Alp}+\text{Fep}/\text{C}$  es más evidente en el horizonte spódico de IC21 (0.07-0.24), lo que, unido a las condiciones de acidez de este suelo, indica que la precipitación por saturación de las posiciones de adsorción está más favorecida que en BG6 y BG11. La inmovilización de los compuestos orgánicos por adsorción a superficies minerales secundarias que proponen algunos autores (Jardine *et al.*, 1989; Jones y Bassington, 1998), no se puede descartar, ya que el pirofosfato puede disolver oxihidróxidos asociados a materia orgánica (Schuppli *et al.*, 1983; Kaiser y Zech, 1996).

#### FRACCIONAMIENTO SEGÚN LA ESTABILIDAD DE LOS ENLACES Al-HUMUS

De las extracciones con  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$  y KCl se obtuvieron concentraciones muy bajas de Al ( $\text{AlCu}$ ,  $\text{AlLa}$ ,  $\text{AlK}$ ) y en todo caso por debajo de los valores encontrados para el Al extraído en pirofosfato-Na (figura 1.21a). La eficiencia de las extracciones fue  $\text{CuCl}_2 > \text{LaCl}_3 > \text{KCl}$ , al igual que en los resultados obtenidos por García-Rodeja *et al.* (2004). Las concentraciones de Al de los tres extractantes están por debajo del límite de detección de la técnica utilizada en los horizontes E y próximas a él en los A ( $0.2\text{-}1.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ).

La cantidad de  $\text{AlCu}$  en los horizontes spódicos es de  $3.3\text{-}16 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  que corresponde al 30-75% del Alp (figura 1.21a). Las concentraciones de  $\text{AlLa}$  en los horizontes A están entre  $0.1\text{-}0.8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  y las de KCl son  $0.1\text{-}0.2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . En los spódicos la concentración de  $\text{AlLa}$  es más alta en BG11 e IC21 ( $1.0\text{-}5.1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ) y especialmente en BG6 ( $4.3\text{-}9.0 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). Sólo una pequeña parte de  $\text{AlLa}$  es Al de intercambio en estos horizontes ( $\text{Alk}=0.4\text{-}1.8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ , figura 1.21a, que supone menos de un 20% del  $\text{AlLa}$  en BG6 y BG11 y hasta un 40% en IC21) sobre todo en los horizontes cementados, indicando que en estos últimos la cantidad de complejos organoaluminicos lábiles es reducida. Tanto  $\text{AlCu}$  como  $\text{AlLa}$  tienen altos coeficientes de correlación con el contenido de C en los perfiles BG6 y BG11 ( $r^2=0.74$  y  $0.70$ ). Sin embargo, esta correlación no es significativa debido a que la dispersión de los datos es grande y la tendencia está muy condicionada por los valores de los horizontes A y los spódicos de BG6, mucho mayores que los del resto de las muestras. En los horizontes minerales de IC21, el  $\text{AlK}$  está correlacionado con el C ( $r^2=0.80$ ;  $n=18$ ).

Las cantidades de  $\text{Al}_{\text{oh}}$  ( $\text{Alp}-\text{AlCu}$ ),  $\text{Al}_{\text{om}}$  ( $\text{AlCu}-\text{AlLa}$ ) y  $\text{Al}_{\text{ol}}$  ( $\text{AlLa}-\text{AlK}$ ) son  $<1 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  en los horizontes A y E de los tres suelos. En los horizontes spódicos son más altas ( $\text{Al}_{\text{oh}}=1.2\text{-}17.3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ;  $\text{Al}_{\text{om}}=1.3\text{-}7.7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  y  $\text{Al}_{\text{ol}}=0.93\text{-}9 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ). En BG6, los contenidos de cada una de las fracciones calculadas  $\text{Al}_{\text{oh}}$ ,  $\text{Al}_{\text{om}}$  y  $\text{Al}_{\text{ol}}$ , están relacionadas con el contenido de C ( $r^2=0.79$ ,  $0.83$  y  $0.75$ , respectivamente,  $n=20$ ). La fracción de mayor estabilidad también se correlaciona con el C en los horizontes minerales de IC21 ( $r^2=0.82$ ,  $n=18$ ). La cantidad de  $\text{Al}_{\text{ol}}$ , así como el Al extraído en KCl ( $\text{AlK}$ ) y en  $\text{LaCl}_3$  ( $\text{AlLa}$ ) están relacionados con el contenido de Fe en compuestos organoaluminicos de los tres suelos ( $r^2=0.54$ ,  $0.59$ ,  $0.68$ ;  $n=45$ ), apuntando a una asociación preferente del Fe con la materia orgánica fresca.

La distribución de estas fracciones con respecto al total del Al asociado a materia orgánica se muestra en la figura 1.21b. En el spódico de BG6, especialmente en los horizontes Bhm, así como en el de IC21, predominan los compuestos de alta estabilidad (52-83% del total de complejos Al-humus). Los compuestos de baja estabilidad son porcentualmente importantes en los horizontes A de BG6 e IC21 (24-50%) y en el Bh de BG11 (20-36%), debido a los aportes de materia orgánica fresca, mientras que los de moderada estabilidad predominan en el horizonte A de BG11 (16-75%).

Esta distribución es coherente con la naturaleza de cada uno de estos horizontes. BG6 es el único de los tres suelos que presenta horizontes cementados tipo ortstein, de elevado grado de consistencia, cementación y estabilidad estructural. Tiene mayor antigüedad que los otros suelos, sugiriendo que el tiempo puede ser un factor influyente en la acumulación y estabilidad del C en podzoles. Skjemstad *et al.* (1992) encontró resultados similares en suelos desarrollados sobre dunas en Australia. Según estos autores, en los horizontes spódicos más antiguos predomina la materia orgánica con estructuras aromáticas estables, que son frecuentemente estabilizadas por Al. Debido a la gran estabilidad de los horizontes Bhm, es de

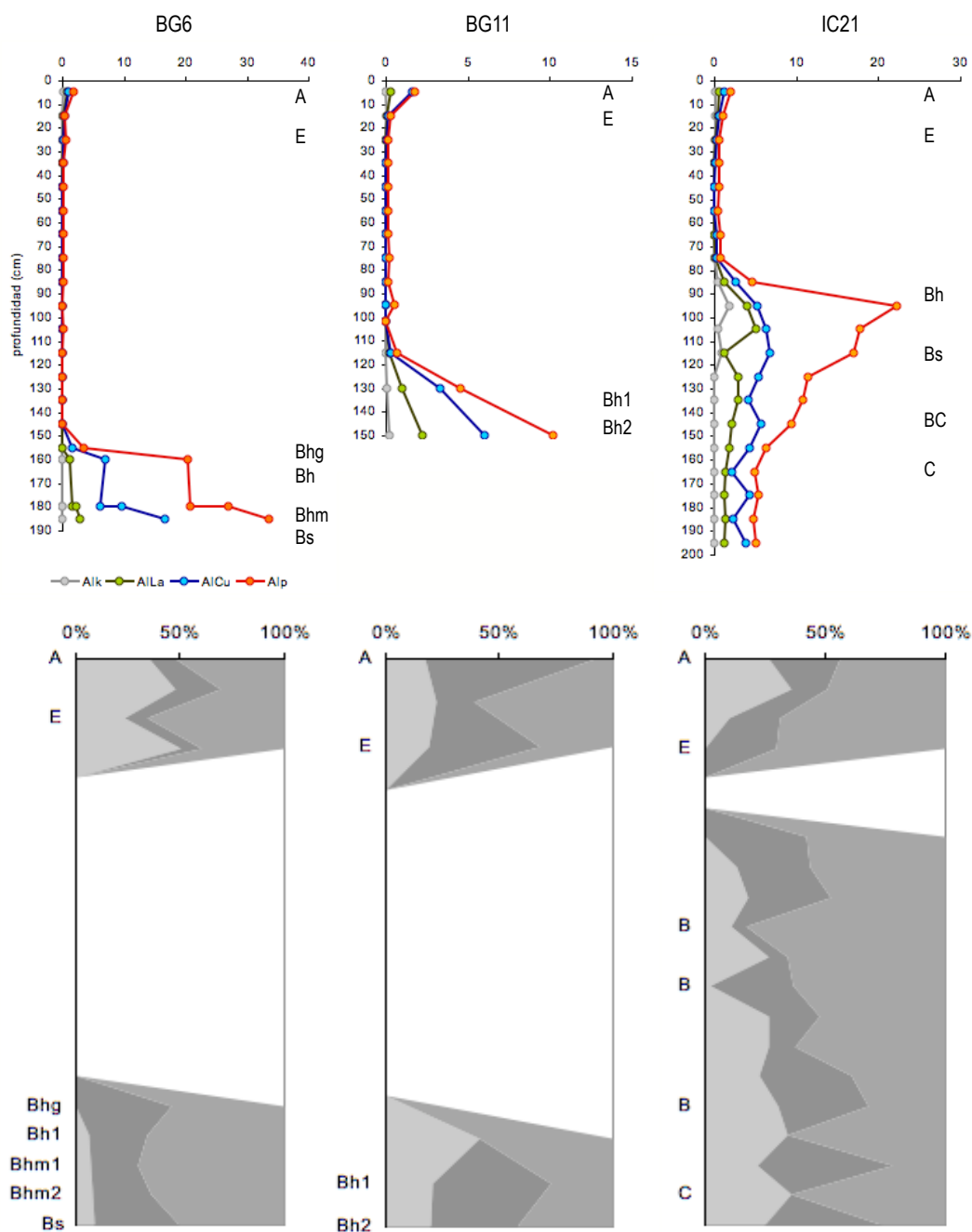


Figura 1.21. (a) Variación vertical de la cantidad de A extraído mediante KCl, LaCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> y pirofosfato de Na, expresados en cmolc.kg<sup>-1</sup> y (b) Distribución de las proporciones de las fracciones de alta (AIB=(Alh\*100)/Alp), media (AIM=(Alm\*100)/Alp) y baja (AIB=(Alo\*100)/Alp) estabilidad con respecto al total de formas organometálicas (Alp).

esperar una mayor estabilidad de los enlaces Al-humus, en comparación con los horizontes más blandos (por ejemplo los Bh), lo que de hecho ocurre. Este mayor grado de estabilidad puede ser a consecuencia de la descomposición preferente de los compuestos más lábiles y preservación selectiva de aquellos con mayor estabilidad química. Comparando los suelos BG11 y BG6, ambos mal drenados, los mayores contenidos de C se dan en los horizontes spódicos de BG6, y también los mayores valores de Alp y de la fracción Alo<sub>h</sub>. BG11 es más joven que BG6 y la estabilidad de los compuestos organometálicos es también menor, en términos generales, reforzando la idea de que el tiempo favorece una mayor acumulación y una mayor estabilidad de los complejos organometálicos en estos. IC21 es el de formación más reciente de los tres suelos que estudiamos y, sin embargo, en su horizonte spódico predominan los complejos organoaluminicos de mayor estabilidad. Esta aparente contradicción se explica porque las condiciones de drenaje actuales favorecen la



mineralización de los compuestos orgánicos previamente acumulados, preferentemente de los más lábiles, preservándose selectiva y temporalmente los de mayor estabilidad.

### 1.3.4 Análisis multivariante

En el análisis estadístico por componentes principales (PCA) se incluyeron el contenido de C, el pH, las cantidades de Al, Fe y Si extraídos mediante los distintos procedimientos (Alk, AlLa, AlCu, Alp, Alo, Aln, Fep, Feo, Fed, Sio, Sin), las fracciones calculadas a partir de ellas (Alol, Alom, AloH, Alia, Alc, Feia, Fec), las proporciones sobre el total de los complejos organoaluminicos de las fracciones de complejos Al-humus de baja, moderada y alta estabilidad (AIB, AIM, AIA) y las concentraciones de Si, Fe y Al totales (Si, Fe, Al). Se excluyeron del análisis las muestras de los horizontes O de los suelos boreales, dado que no son horizontes minerales y que al tratarse de materia orgánica fundamentalmente fresca los resultados de las distintas extracciones no pueden compararse a los obtenidos para las muestras minerales.

Se extrajeron 4 componentes principales con un autovalor mayor que 1, que en conjunto explican el 81,2% de la varianza total (figura 1.22). El primer componente (F1) explica un 46.6% de la varianza y a él se asocian, con coeficientes de carga positivos, las formas extraíbles de Al y Fe, además de las concentraciones totales de Al y Fe. Los valores más altos corresponden al Al extraído en  $\text{CuCl}_2$  y las formas de Al-humus de moderada estabilidad, el Al y el Fe totales y extraídos NaOH, ditionito-citrato-Na, oxalato amónico y pirofosfato-Na (0.81-0.92). La única variable con carga negativa significativa en este componente es el Si (-0.92).

Al segundo componente (F2; 22,8% de la varianza) se asocian, con cargas positivas (0.78-0.69) el Al y Fe de compuestos inorgánicos no cristalinos (Alia, Feia), el Si extraíble en NaOH y en oxalato amónico (Sin y Sio) y, en menor medida, el pH y la proporción de Al en complejos de estabilidad moderada (0.42 y 0.46). Con valores negativos, contribuyen la cantidad de complejos Al-humus extraído en  $\text{LaCl}_3$  y de baja estabilidad (AlLa, Alol), el Al de intercambio (Alk) y el Fe en compuestos orgánicos (Fep) (0.71-0.58). También tienen cargas negativas, aunque menores, la cantidad de Al extraído en pirofosfato-Na, la cantidad y proporción de Al en complejos de alta estabilidad y el contenido de C (-0.41 y -0.49).

Al tercer componente (F3; 6,7% de la varianza) contribuyen, con coeficientes de carga negativos, la cantidad y proporción de Al en complejos organoaluminicos de alta estabilidad y el pH (-0.42, -0.53, -0.43) y, con valores positivos, la proporción de Al en compuestos de baja y moderada estabilidad (0.48, 0.43) y el contenido de C (0.40). Por su parte, el cuarto componente (F4; 4,9% de la varianza) está dominado por el pH (0.55) y el contenido de C (-0.41). Tanto en el factor 3 como el 4 se observa que todas las variables relacionadas con el Al en compuestos de baja estabilidad, así como todas las extracciones y fracciones de Fe y el Fe total tienen cargas positivas, mientras que las variables que expresan el Al en complejos organometálicos de estabilidad moderada y alta tienen cargas negativas.

#### F1: ACUMULACIÓN DE Fe y Al

Las puntuaciones más positivas en este factor corresponden a las muestras que tienen acumulación de Fe y Al, es decir, las de los horizontes spódicos, y las más negativas a las muestras de los horizontes eluviales y los horizontes B/C y C, que son las que contienen mayores concentraciones de Si total y menores cantidades de Al y Fe extraíbles y de materia orgánica (figura 1.23). Por lo tanto, F1 representa la acumulación de fases secundarias de Fe y Al, o, dicho de otro modo, la intensidad de meteorización y podzolización.

El horizonte spódico de SVT-I es el que tiene puntuaciones más altas, dadas sus elevadas cantidades de fases secundarias de Fe y Al, seguido por los de y ACB-I y II. Los suelos tropicales son los que tienen las puntuaciones más bajas, alcanzando

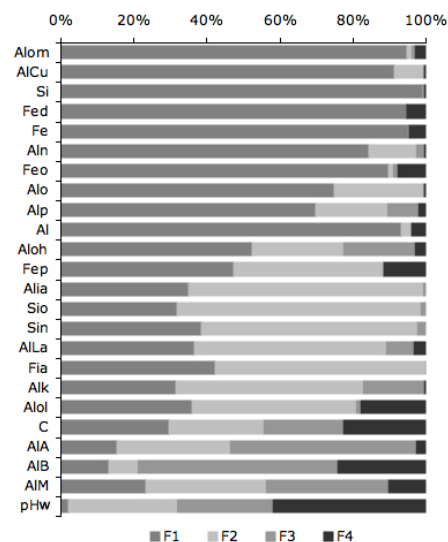


Figura 1.22. Distribución de la varianza explicada por los cuatro componentes principales extraídos en el análisis multivariante.



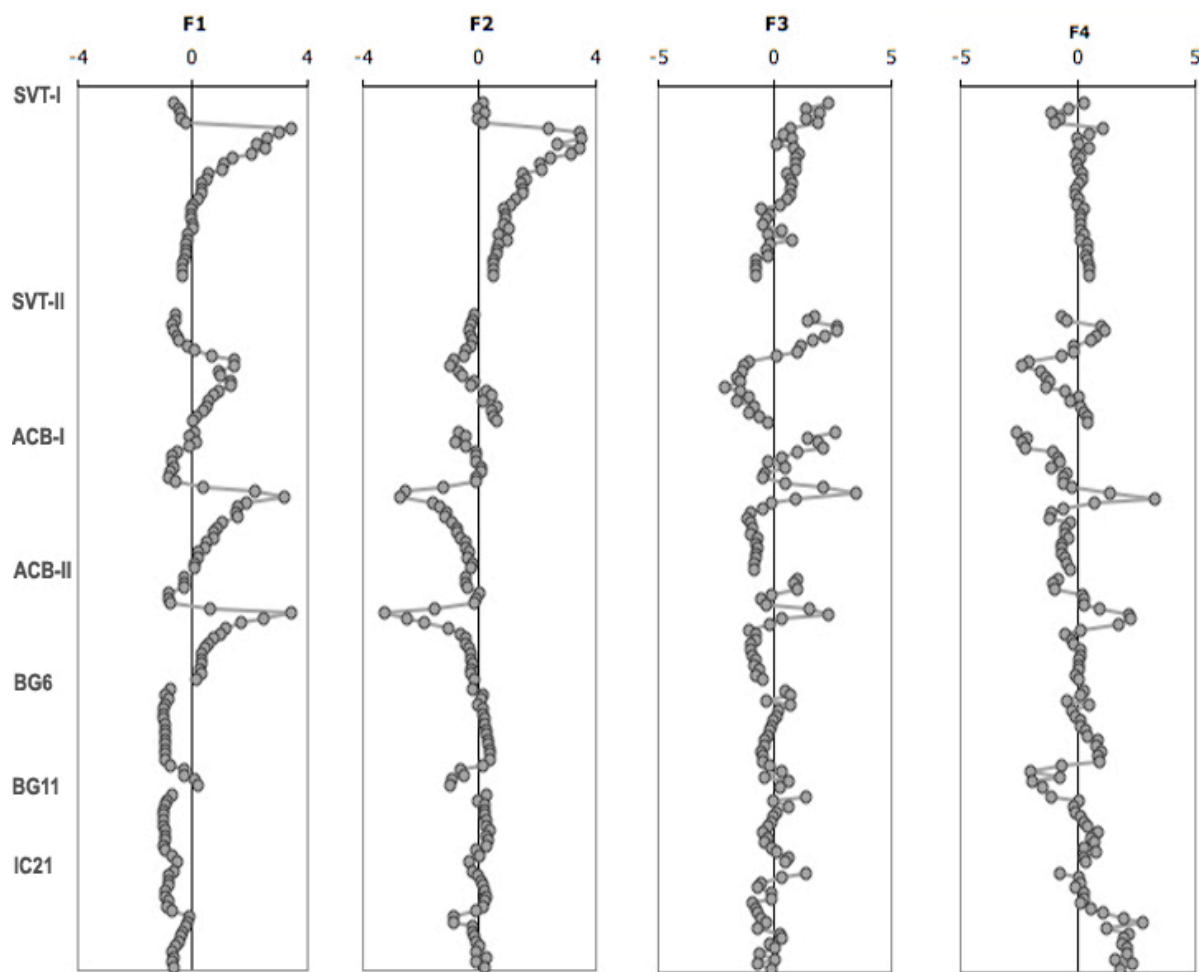


Figura 1.23. Puntuaciones de las 170 muestras de los siete suelos en los cuatro componentes principales extraídos en el análisis multivariante.

valores positivos apenas en los horizontes spódicos, a pesar de ser los suelos más antiguos de los siete perfiles estudiados. SVT-II tiene valores intermedios entre ambos extremos (figura 1.23), menores que los de SVT-I, aunque ambos suelos tienen el mismo tiempo de desarrollo y condiciones de formación, a excepción del grado de drenaje.

En la figura 1.24 se muestra la relación de las formas de Al y las de Fe con las puntuaciones de F1 para cada muestra. Todas las fracciones de Fe y Al consideradas como agentes del proceso de podzolización muestran una proporcionalidad directa con este factor, aunque no con la misma pendiente en todos los suelos. Al representar las distintas extracciones y fracciones de Al estudiadas frente a las puntuaciones de F1 (figura 1.24) se pone de relieve la existencia de dos poblaciones muestrales distintas: una formada por las muestras de los suelos de la zona templada y tropical (ACB-I, ACB-II, BG6, BG11, IC21), con mayores cantidades de las fracciones asociadas a materia orgánica, y otra por las muestras de SVT-I, que tienen un enriquecimiento relativo mayor de Al<sub>in</sub>, Al<sub>o</sub> y menor de Al<sub>p</sub>. Las muestras del suelo SVT-II o bien aparecen en la misma población que las de los ACB o bien como una transición entre SVT-I y los ACB. En el caso del AlLa, la distribución de las muestras con respecto a F1 está condicionada por el tipo de horizonte, y no por la zona de ubicación de los suelos. Se pueden identificar tres poblaciones: una formada por las muestras de los horizontes O, A, E de todos los suelos, las muestras de transición E/Bh y las de los Bh, Bhg y Bhm en los suelos de las zonas templada y tropical; otra formada por los horizontes Bs de ACB, BG6 y de SVT-II, y los BwC y BC de los ACB; y una última formada por el horizonte Bs de SVT-I y los C de SVT-I y SVT-II. El descenso progresivo de la pendiente de la relación entre el primer y el tercer grupo muestra una disminución de la cantidad de complejos Al-humus de baja estabilidad desde los horizontes superficiales hacia el horizonte spódico. El AlCu, sin embargo, manifiesta una relación lineal para todos los suelos y horizontes con F1 ( $r^2=0.86$ ,  $n=160$ ) (figura 1.24). Lo mismo ocurre con la fracción de Al asociado a materia orgánica en complejos de estabilidad moderada, que

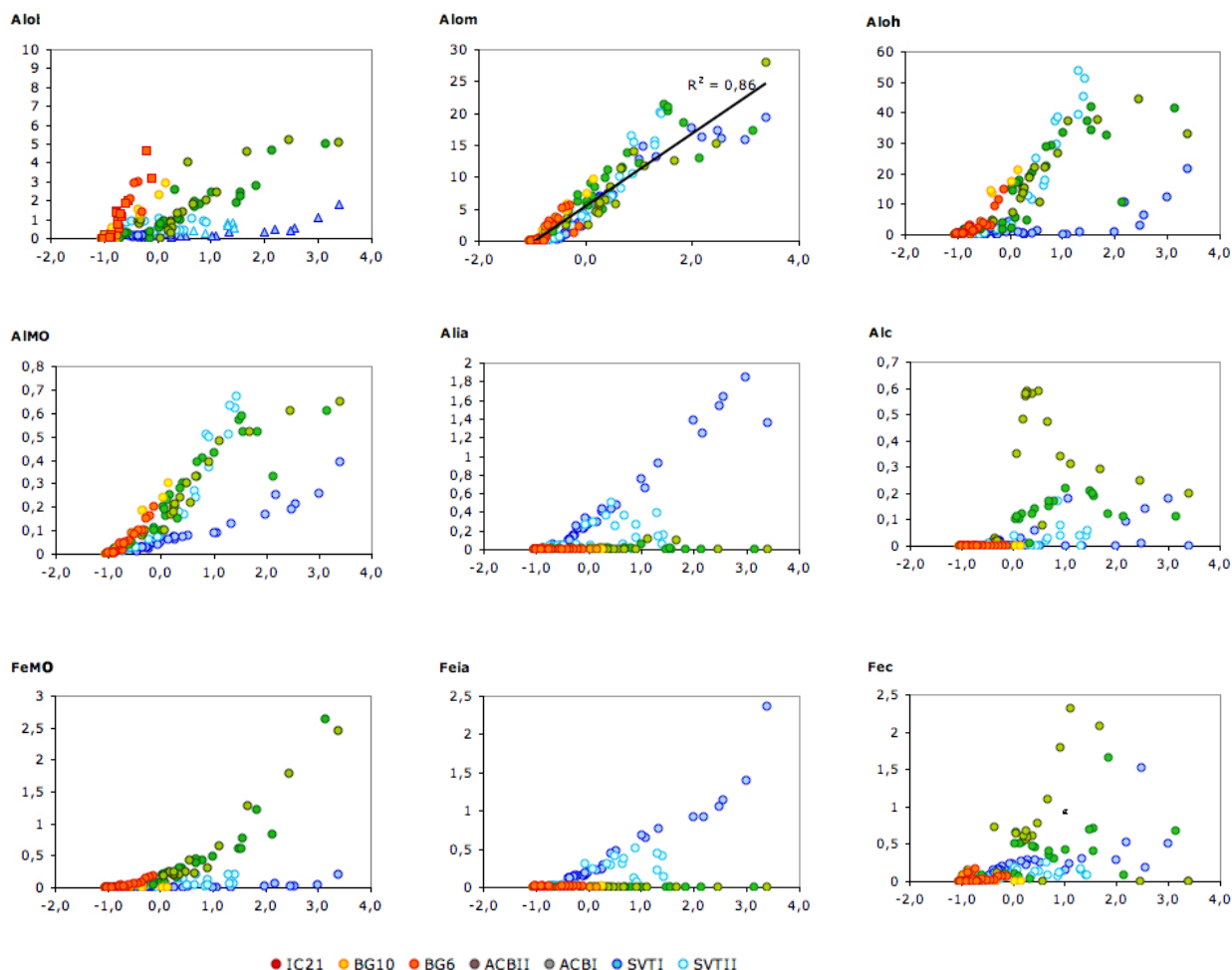


Figura 1.24. Representación de las distintas fracciones de Al y Fe frente a las puntuaciones en el F1 de las muestras de los siete suelos: Al en complejos organometálicos de baja, moderada y alta estabilidad (Alol, Alom, Aloh), asociado a materia orgánica (AlMO), en compuestos inorgánicos de bajo grado de orden (Alia) y en compuestos inorgánicos cristalinos; Fe asociado a materia orgánica (FeMO), en compuestos inorgánicos de bajo grado de orden y en compuestos inorgánicos cristalinos).

se estima a partir del AlCu ( $Alm = AlCu - AlLa$ ). De hecho AlCu y la fracción Alom son las variables mejor explicadas por F1, con más del 86% de su variabilidad asociada a este factor, lo que sugiere que la intensidad del proceso edafogénico determinará casi completamente la cantidad de formas organoaluminicas de moderada estabilidad con independencia de las condiciones de formación del suelo. Este resultado concuerda con las propuestas de diversos autores, que consideran al Al extraído en  $CuCl_2$  una estimación más adecuada del Al ligado a materia orgánica en podzoles que el Al extraído con pirofosfato-Na (Juo y Kamprath, 1979; Kaiser y Zech, 1996a; Urrutia *et al.*, 1995). El Fe extraído en pirofosfato muestra de nuevo una división en dos poblaciones, por un lado las muestras de los suelos de la zona templada e IC21 de la tropical y, por otro, las del resto de los suelos tropicales y el SVT-I. El SVT-II tiene el Fe extraído con ditionito-citrato-Na y oxalato amónico (Fed y Feo) se aprecia también cierta división en subpoblaciones, aunque de forma general tienen una relación lineal con F1 ( $r^2=0,81$  y  $0,77$ , respectivamente). La fracción de Fe en compuestos inorgánicos amorfos tiene relación con F1 en SVT, exceptuando las muestras del horizonte Bh de SVT-II ( $r^2=0,89$ ,  $n=58$ ), que son las de mayor contenido orgánico.

La concentración de Si total en los horizontes minerales disminuye al aumentar el valor de F1 (figura 1.25,  $r^2=0,85$ , excluyendo a las muestras de los horizontes O,  $n=161$ ), lo que constituye una evidencia de cierta pérdida de Si con el avance del proceso edafogénico. En los suelos boreales la cantidad de Si total está relacionada, además, con la proporción de Al en forma de compuestos no cristalinos, orgánicos e inorgánicos, representada por la relación Alo/AIT que habitualmente se utiliza como un índice del grado de meteorización, con concentraciones decrecientes de Si a medida que ésta relación aumenta ( $r^2=0,84$ ). En los suelos de la zona templada también hay cierta relación entre estas dos variables,

pero la dispersión de los datos es mayor ( $r^2=0.62$ ) y en los suelos tropicales ambas variables parecen ser independientes. La relación  $\text{Alo}/\text{AIT}$ , por su parte, muestra una correlación significativa con F1 ( $r^2=0.73$ ,  $n=161$ , figura 1.25), de forma más evidente para el suelo SVT-I ( $r^2=0.98$ ) que para los templados y tropicales. Las muestras del horizonte spódico de SVT-II suponen, de nuevo, una situación intermedia.

## F2: PODZOLIZACIÓN ORGÁNICA vs INORGÁNICA

Para los suelos estudiados, F2 parece responder a una diferenciación entre dos tipos de podzolización: por una parte un mecanismo mediado principalmente por compuestos orgánicos y por otra un proceso dominado por compuestos inorgánicos. La representación de las variables en una proyección F1/F2 (figura 1.26a) nos permite observar cómo se comportan con respecto a esta diferenciación orgánica e inorgánica (F2) según la intensidad del proceso edafogénico (F1). Las propiedades relacionadas con los compuestos orgánicos tienen valores positivos en el Factor 2 y las relacionadas con fases inorgánicas, valores negativos. Las concentraciones totales de Al, Fe y Si tienen valores muy cercanos a cero en este factor, así como el Al en compuestos de estabilidad moderada y el Al extraído en  $\text{CuCl}_2$ , cuya presencia parece no depender de los mecanismos concretos de la podzolización en los distintos ambientes (figura 1.26a).

Las puntuaciones de las muestras en F2 son positivas en el horizonte spódico de SVT-I, mientras que en ACB-I y II, BG6, BG11 e IC21 son negativas. En SVT-II se da una situación intermedia entre las dos tendencias, con valores negativos en el spódico, y próximos a cero o positivos en el resto (figura 1.26b). La representación de las puntuaciones de las muestras en la proyección F1/F2 hace patente estas diferencias: por un lado un predominio de los compuestos inorgánicos y por otra el predominio casi exclusivo de formas orgánicas como responsables del proceso edafogénico (figura 1.26b), en la que las muestras de los horizontes A y E se agrupan a la izquierda del espacio F1/F2, con valores cercanos a cero, mientras que las de los horizontes subsuperficiales de SVT-I divergen hacia valores positivos de F2 y las de los demás suelos hacia valores

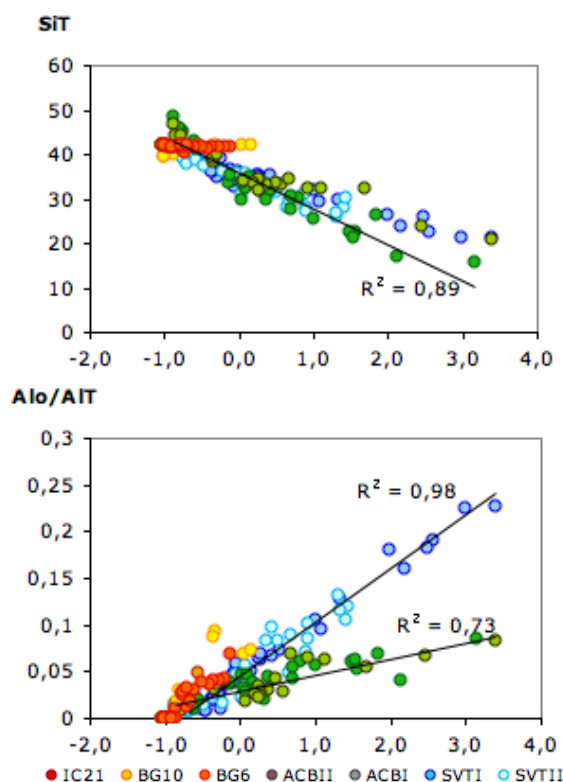


Figura 1.25. Relación de las concentraciones de Si total y de la relación  $\text{Alo}/\text{AIT}$  con las puntuaciones en el F1.

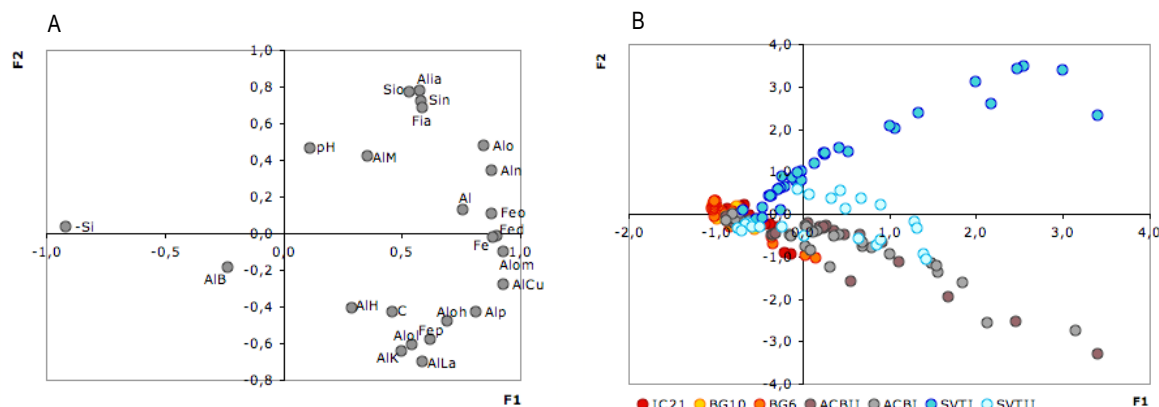


Figura 1.26. Representación de la proyección F1-F2, que conjuntamente explican el 68,1% de la varianza. (a) proyección de los factores de carga las variables analizadas según los componentes F1 y F2. (b) representación de la dispersión de las puntuaciones de las 170 muestras de los siete suelos en el espacio F1/F2.

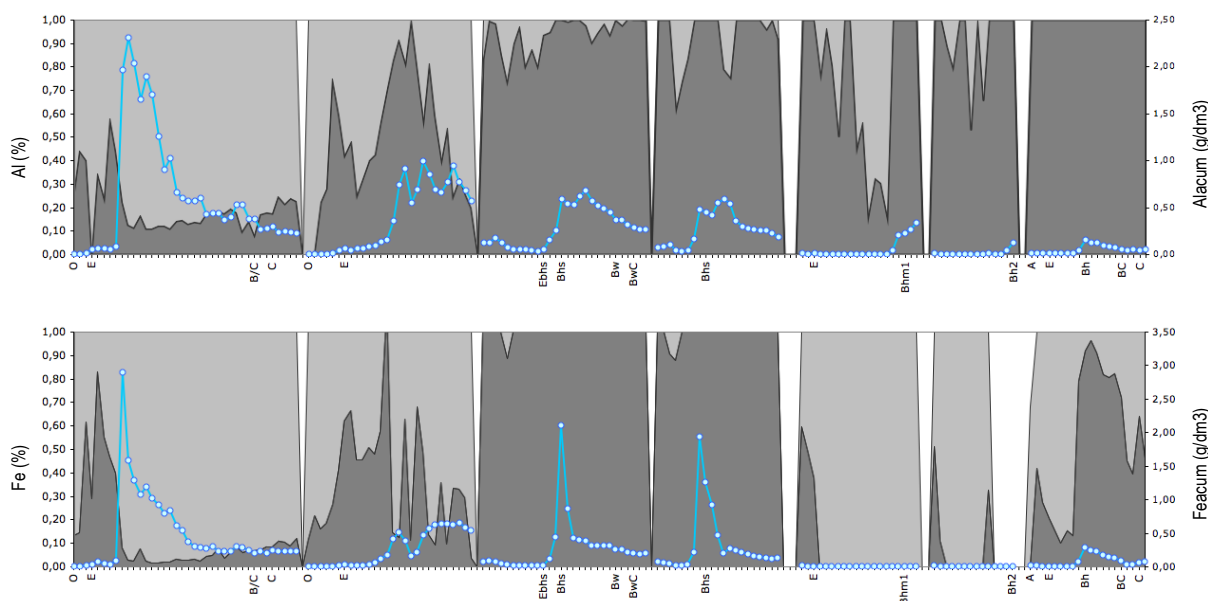


Figura 1.27. Representación de las proporciones de Al y Fe asociados a materia orgánica (■) y Al y Fe en compuestos inorgánicos amorfos (■) sobre la cantidad de Al y Fe reactivos acumulados en cada muestra (●, en g/dm³).

negativos.

En la figura 1.27 se muestra la proporción de Fe y Al reactivos asociados a formas orgánicas e inorgánicas, del total acumulado por unidad de volumen. Se evidencia el predominio de los compuestos inorgánicos en SVT-I, frente al control casi exclusivo de los compuestos orgánicos en los suelos ACB. En los suelos tropicales el Al reactivo se encuentra mayoritariamente asociado a materia orgánica, mientras que el Fe parece estar predominantemente en formas inorgánicas en BG6 y BG11. Sin embargo, en estos suelos Al y Fe extraídos están muy próximos al límite de detección (sobre todo en las muestras del horizonte E), por lo que las relaciones entre los resultados de ambas extracciones carece de representatividad.

La acumulación de Al ligado a materia orgánica no tiene una relación significativa con F2 en los suelos ACB. Pero si consideramos la suma de la acumulación de Fep y Alp, el coeficiente de correlación con F2 aumenta hasta  $r^2=0.75$ , lo que indica que ambos metales contribuyen de forma significativa a la inmovilización de la materia orgánica. En los suelos tropicales la correlación entre el Alp acumulado y F2 es alta ( $r^2=0.80$ ), poniendo en evidencia el dominio de las formas organoaluminicas en la acumulación. La acumulación de Fe, tanto en formas orgánicas como inorgánicas, es indetectable en BG6 y BG11 y muy pequeña, y sin correlación significativa con F2, en IC21. Las puntuaciones de SVT-I en F2 están fuertemente correlacionadas con las formas inorgánicas de Al (Alia  $r^2=0.96$ ) y también con las de Fe (Feia  $r^2=0.65$ ;  $r^2=0.95$  considerando sólo el spódico) lo que indica que, a pesar de cierta existencia de compuestos orgánicos, la acumulación es fundamentalmente inorgánica. En el SVT-II, aunque una parte de los metales extraíbles en oxalato se encuentran en compuestos orgánicos, otra está en compuestos inorgánicos amorfos. El Fe está mayoritariamente formando parte de compuestos orgánicos en los horizontes eluviales, mientras que las formas orgánicas de Al son más abundantes en las muestras del horizonte spódico. Debido a esta distribución, ninguna de las fracciones acumuladas tiene correlación significativa con F2 en este suelo.

La distribución de las formas inorgánicas parece tener relación con el pH. En las muestras de los horizontes B de los suelos boreales el pH tiene valores más elevados cuanto más mayor es la puntuación de F2 ( $r^2=0.82$ ,  $n=22$ ). Los valores más negativos en este factor corresponden a las muestras de ACB, y en ellas el  $pH \leq 4.8$  y predominan los compuestos orgánicos, mientras que los más positivos corresponden a SVT-I, con valores de  $pH \geq 4.9$ , que es el valor umbral establecido por Shoji y Fujiwara (1984) por debajo del cual se da un predominio de los compuestos organoaluminicos que provoca una baja disponibilidad de Al para formar compuestos inorgánicos. Tanto la naturaleza del material de partida como la cantidad de materia orgánica condicionan la acidez del suelo, que influye en la solubilidad de los elementos y en la naturaleza de los

materiales que precipitan preferentemente (Bloom *et al.*, 1979b, García-Rodeja y Macías, 1984; Macías *et al.*, 1986; Manley *et al.*, 1987; Takahashi *et al.*, 1995, van Hees *et al.*, 2000). Diversos estudios han señalado que en podzoles fuertemente ácidos se encuentra limitada la formación de aluminosilicatos de bajo grado de orden de tipo alofánico e imogolitas (Chesworth y Macías, 1985; Parfitt, 1989), ya que las concentraciones de Al necesarias para formar estos compuestos son elevadas a pH bajo. Además, en condiciones ácidas la química del Al se encuentra regulada por compuestos orgánicos (Buurman y van Reeuwijk, 1984; Mulder y Sein, 1994; Berggren y Mulder, 1995; Allan y Roulet 2005). Van Hees *et al.* (2000) muestran, en podzoles boreales, que cuanto más pobre en minerales alterables es un suelo es más ácido y rico en materia orgánica, con lo que la importancia de la inmovilización de elementos debida a la acción de las imogolitas se ve restringida en beneficio de la inmovilización debida a la saturación de los complejos organometálicos. Según Buurman y Jongmans (2005), esta saturación conduce a una baja tasa de reciclado de la materia orgánica, lo que incrementa su acumulación. Gustafsson (1995) encontró evidencias en suelos escandinavos de que los materiales tipo imogolita son particularmente inestables en presencia de sustancias orgánicas. En SVT-II, se da una situación intermedia entre el suelo SVT-I y los ACB, probablemente debido al efecto de las condiciones de saturación hídrica, que conducen a la acumulación de compuestos orgánicos. La génesis de los podzoles tropicales es altamente dependiente de la hidromorfia, que provoca la acumulación de compuestos orgánicos independientemente del pH. Por este motivo, aunque las condiciones de acidez permitirían potencialmente la formación de compuestos inorgánicos, éstos no se detectan, y la acumulación de Al en los horizontes B es esencialmente de carácter orgánico (figura 1.27). En el caso del Fe la acumulación es muy baja, con valores incluso por debajo del límite de detección en los suelos BG6 y BG11, dado su carácter hidromórfico. En el suelo IC21 las cantidades de Fe reactivo son mayores y hasta el 90% de éste se encuentra en formas orgánicas (figura 1.27).

Adicionalmente, en los suelos de las zonas templada y tropical la cantidad de Si extraíble en oxalato amónico (Sio) es indetectable con la técnica analítica utilizada, lo que implica ausencia de aluminosilicatos de bajo grado de orden. Sin embargo, en las muestras de los horizontes Bs y B de SVT-I sí se detecta Sio, y su correlación con F2 es elevada ( $r^2=0,91$ ), reforzando la hipótesis de que en estas muestras existe la posibilidad de formación de compuestos inorgánicos amorfos. Además, la relación Alo-Alp/Sio, propuesta por Farmer (1983) como un indicador de la presencia de materiales tipo alofánico en los suelos, es próxima a 2 en estas muestras, e indica una elevada probabilidad de formación de estos materiales inorgánicos de bajo grado de orden.

### F3 y F4: ESTABILIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGANOALUMÍNICOS

Los factores 3 y 4 están relacionados con la variación de los compuestos organoaluminicos. En F3, las proporciones de complejos organometálicos de baja estabilidad, el contenido de C y, en menor medida, las proporciones de compuestos Al-humus de moderada estabilidad, contribuyen de forma significativa con coeficientes de carga positivos, mientras que la cantidad y proporción de compuestos Al-humus de alta estabilidad y el pH tienen factores de carga negativos. Las puntuaciones en este factor son fuertemente positivas en los horizontes E de SVT-I y II, en los que más del 65% de los complejos Al-humus son de baja y moderada estabilidad, y en los A y Bh de los suelos ACB, donde hay un porcentaje importante de formas lábiles ( $19\pm 2\%$ ) probablemente procedentes de aportes de materia orgánica fresca desde la superficie. En el spódico de SVT-I las puntuaciones son también positivas, aunque con valores más bajos, probablemente debido a la gran abundancia de complejos de estabilidad moderada ( $83\pm 17\%$ ), mucho mayor que en los spódicos de los demás suelos ( $31\pm 15\%$ ). Los compuestos de estabilidad alta predominan en las muestras de los horizontes Bhs de SVT-II y ACB ( $57\pm 17\%$  del total de compuestos Al-humus), en las que se dan puntuaciones negativas. Los suelos BG6 y BG11 tienen porcentajes relevantes de complejos de baja estabilidad en los horizontes A y el IC21 en los horizontes A, Bhs, Bs y B/C, sin embargo, no tienen puntuaciones positivas. Esto se debe a que en estos suelos los valores de pH son relativamente altos y a que tienen cantidades importantes de compuestos de alta estabilidad.

Por otra parte, el pH y la cantidad y proporción de Al en compuestos de baja estabilidad contribuyen a F4 con coeficientes de carga positivos, mientras que el contenido de C y el Al en compuestos de alta estabilidad lo hacen con valores negativos. Además, todas las extracciones y fracciones de Fe y el Fe total tienen coeficientes de carga positivos en este factor, aunque con valores más bajos. Las puntuaciones más altas coinciden con porcentajes relevantes de compuestos de baja estabilidad y cantidades apreciables de Fe, y en los horizontes Bhs, Bs y B/C de IC21, que además tienen valores de pH altos. Tanto SVT-II como BG6 y BG11 tienen puntuaciones negativas o muy próximas a cero en sus spódicos, reflejando el efecto de la hidromorfia sobre la acumulación de C, la estabilización de los enlaces Al-humus y la pérdida de Fe por reducción y lixiviación. En los horizontes A de los perfiles ACB se dan también puntuaciones negativas, que corresponden a

un mayor contenido de C y pH bajo.

### 1.3.5 Diferencias de la podzolización en las tres localizaciones

El proceso de transporte y acumulación es, según los resultados discutidos en el Análisis de Componentes Principales, común a todos los suelos que se estudian en este trabajo, tal y como expresan las puntuaciones en F1. Sin embargo, los mecanismos difieren en los tres ambientes, lo que implica distintas propiedades morfológicas y químicas, que pueden ser atribuidas a las condiciones ambientales de la distinta localización geográfica y otras que más bien son consecuencia de las particularidades topográficas y litológicas de cada punto de muestreo.

## DIFERENCIAS MORFOLÓGICAS

En los suelos boreales, las temperaturas bajas promueven la acumulación de materia orgánica en superficie mediante la disminución de la actividad microbiana. En estos, los horizontes superficiales son orgánicos (O). En los de latitudes medias y los tropicales, las temperaturas más altas permiten una mayor humificación de la materia orgánica depositada en la superficie y se desarrollan horizontes A, más potentes en la zona templada que en la tropical, ya que en esta última la tasa de descomposición de la materia orgánica es mayor. La profundidad a la que se encuentran los horizontes spódicos en los pozos tropicales es mucho mayor que en los de las zonas templada y boreal, debido a que las condiciones de temperatura y humedad provocan que la alteración química sea extrema en los primeros, y el transporte muy rápido, hasta las profundidades en que el drenaje se encuentra impedido. En los suelos de las zonas templada y boreal no se aprecian diferencias en el espesor del horizonte E, ni en la profundidad a la que comienza el horizonte spódico.

## MECANISMOS DE TRANSPORTE

El transporte en los horizontes eluviales depende principalmente de la acidez, la cantidad de nutrientes del material de partida, y la magnitud y tipo del aporte desde la superficie (Jansen *et al.*, 2005; Buurman y Jongmans, 2005). En los horizontes E de los suelos de ambiente boreal y tropical, las condiciones de acidez permitirían eventualmente la formación de imogolitas o sus precursores. Sin embargo, ésta no se produce, ya que la disponibilidad de Si reactivo parece ser insuficiente para la formación de aluminosilicatos de este tipo. En los suelos de la zona templada, además de la ausencia de Si reactivo, el pH es demasiado bajo para la síntesis de aluminosilicatos amorfos. Por lo tanto se descarta, en todos los suelos, que el transporte esté ocurriendo mediante la formación y migración de sales inorgánicas, como proponen Farmer y Lumsdom (2001) y Anderson *et al.* (1982). Al contrario, el proceso de transporte está claramente acoplado a la migración de sustancias orgánicas. La abundancia y distribución con la profundidad de las formas organoaluminicas de baja estabilidad en los horizontes eluviales de SVT sugieren un papel importante de este tipo de compuestos como agentes en el mecanismo de eluviación. Su progresiva desaparición con la profundidad concuerda con la teoría de la biodegradación (Buurman y Van Reeuwijk, 1984; Lundstrom *et al.*, 1995; van Hees *et al.*, 2000; van Hees y Lundstrom, 2000), según la cual las formas orgánicas lábiles que migran se degradan rápidamente, liberando Al y Fe.

Sin embargo, en los horizontes eluviales de los suelos de las zonas templada y tropical son porcentualmente más importantes los compuestos de moderada y alta estabilidad. La temperatura más alta favorece una mayor humificación de la materia orgánica, con mayor producción de compuestos orgánicos fuertemente complejantes y con tendencia a formar enlaces estables con los metales liberados por la meteorización. La escasez de nutrientes causa una baja actividad microbiana que impide la rápida mineralización de la materia orgánica. Esto permite que los compuestos formados en la superficie del suelo puedan migrar, adsorbiendo metales a medida que ocurre el transporte, y acumularse formando los horizontes spódicos. Por lo tanto, el material de partida pobre en nutrientes ejerce un papel fundamental en la génesis de estos suelos.

En los horizontes E de todos los suelos las relaciones metal/C son crecientes con la profundidad, aunque esta variación común parece responder a mecanismos distintos en la zona boreal, en comparación con la templada y tropical. En la primera debido a la mineralización de los complejos organometálicos lábiles la cantidad de C disminuye en relación a la de metales, lo que aumenta la relación metal/C. En los ambientes templado y tropical, la carencia de nutrientes a consecuencia

de la mineralogía de los materiales de partida, produce una supresión de los procesos de descomposición y el aumento de la relación molar entre metales y carbono se debe, probablemente, a la adsorción de metales producto de la alteración durante la migración (Buurman y Jongmans, 2005).

#### INMOVILIZACIÓN DE Fe, Al Y ACUMULACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

Los procesos de inmovilización de metales y materia orgánica, también son diferentes en los suelos de los tres ambientes. Las puntuaciones de F2 indican que en los horizontes spódicos de los suelos de zona boreal abundan las formas inorgánicas de bajo grado de orden. La liberación de metales por la descomposición de los compuestos orgánicos que migran, constituyen una fuente de Al e Fe para la síntesis de compuestos inorgánicos en los procesos de inmovilización, como aluminosilicatos amorfos o ferrihidritas (Gustafsson *et al.*, 1995; Lundstrom *et al.*, 1995), aunque, no se descarta cierta precipitación de compuestos orgánicos por saturación de sus posiciones de adsorción, ya sea complejando iones metálicos o adsorbiendo superficies inorgánicas previamente formadas. Adicionalmente, una parte de los compuestos orgánicos acumulados en el horizonte spódico puede ser lentamente degradada, liberando más Al e Fe que pueden precipitar formando compuestos inorgánicos (Buurman y Van Reeuwijk, 1984). Este mecanismo impediría grandes acumulaciones orgánicas en el horizonte spódico.

En los spódicos de los suelos de las zonas templada y tropical, en cambio, no se detectan fases inorgánicas y la acumulación es de carácter eminentemente orgánico. La materia orgánica retiene eficientemente los metales y su abundancia limita la síntesis de compuestos inorgánicos. Los resultados del fraccionamiento de los suelos ACB demuestran que en ellos la síntesis de compuestos inorgánicos, cristalinos o no, tiene un rol secundario en el proceso edafogenético. Además, la carencia de Si reactivo evita la formación in situ de aluminosilicatos amorfos. A la vista de las relaciones molares metal/C, el mecanismo dominante de inmovilización en los horizontes iluviales parece ser la saturación de las posiciones de adsorción, propuesta por McKeague *et al.* (1978) y Mokma y Buurman (1982), debida a la complejación de cationes hidratados o por adsorción a las superficies secundarias inorgánicas (Jardine *et al.*, 1989), aun cuando éstas parecen ser escasas.

Estas diferencias entre suelos de distintas latitudes fueron observadas también por otros autores. Wang *et al.* (1986) estudiaron suelos podzólicos en dos transectos, uno a 50°-52° N y otro a 46° N. El carbono orgánico en los horizontes spódicos del transecto N fue hasta 2 veces menor que en el transecto S, y la relación entre compuestos inorgánicos y orgánicos de Al y Fe en los horizontes B entre 5 y 10 veces mayor en el transecto N que en el S. Además, detectaron imogolita en todos los horizontes B del transecto N pero en ninguno de los del transecto S, concluyendo que en los suelos del transecto N se produce acumulación de Al, Fe y Si en formas inorgánicas, mientras que en el transecto S los mayores contenidos de carbono orgánico evitan la formación de imogolita. Mossin *et al.* (2002) detectaron que el C orgánico es más abundante en podzoles del S de Escandinavia que en el N, y que la imogolita es frecuente en el N pero no en el S.

En los suelos tropicales el proceso de acumulación en los spódicos es altamente dependiente de las condiciones hidromórficas, que favorecen el mantenimiento de la estabilidad estructural y la preservación de los suelos que tienen condiciones de saturación hídrica la mayor parte del año (Andriess, 1969). Este es el caso de BG6 y BG11, en los que las condiciones de drenaje limitado y la acidez en los horizontes spódicos generan un ambiente poco adecuado para la formación de compuestos inorgánicos no cristalinos, como demuestran los resultados del fraccionamiento y se refleja en las puntuaciones de F2. La acumulación de metales es, por tanto, consecuencia de la precipitación de compuestos orgánicos. Atendiendo a los valores bajos de la relación molar metal/C en estos suelos, y a la escasez de Fe, el mecanismo de acumulación de los compuestos orgánicos iluviados parece ser la precipitación física. De acuerdo con van Breemen y Buurman (2002), los contenidos bajos de Fe disminuyen la precipitación química de la materia orgánica, con lo que la precipitación no se produce por saturación de las posiciones de adsorción, sino físicamente mediante la adsorción de coloides orgánicos insaturados a las superficies de los complejos organometálicos previamente iluviados. El suelo IC21 se formó, presumiblemente, en condiciones hidromorfas, pero actualmente tiene un buen drenaje debido al descenso del nivel freático. Estas condiciones oxidantes provocan que la materia orgánica acumulada en el spódico sea inestable y susceptible de ser mineralizada, lo que conlleva una baja acumulación orgánica en el horizonte spódico. Las condiciones químicas de este suelo (pH, baja acumulación de materia orgánica, condiciones oxidantes) parecen ser favorables para la síntesis de aluminosilicatos de bajo grado de orden. Sin embargo, ésta no se produce, probablemente debido a la carencia de Si reactivo. Estos resultados concuerdan con las observaciones de Buurman *et al.* (2004) y Buurman y Jongmans (2005), quienes encontraron que la iluviación de materia orgánica se produce en todos los ambientes, mientras que la formación de



compuestos inorgánicos es restringida en ambientes templados y tropicales.

El efecto de la hidromorfia sobre la acumulación en los spódicos se observa también en los suelos de la zona boreal, en los que, aunque lejos de ser desencadenante del proceso de podzolización, sí provoca una expresión más orgánica del mismo, como demuestran las diferencias entre SVT-I y II y la relación entre los valores de las puntuaciones de F1 y F2. Teniendo en cuenta que ambos suelos se forman en las mismas condiciones climáticas, bajo la misma cobertura vegetal, sobre el mismo material de partida y que tienen el mismo tiempo de formación, el mayor contenido en compuestos organoaluminicos en SVT-II con respecto a SVT-I parece ser consecuencia de las condiciones de drenaje estacionalmente limitado en SVT-II. Estas diferencias entre los horizontes spódicos de podzoles con diferentes grados de drenaje fueron observadas también por otros autores. Ugolini y Edmonds (1983) encontraron que, en suelos de latitudes elevadas, la acumulación de materia orgánica es mayor bajo condiciones de hidromorfia que en condiciones de buen drenaje, debido a que la tasa de descomposición se ve reducida por las temperaturas frías y el régimen anóxico.

La estabilidad de los enlaces Al-humus de los compuestos acumulados en el horizonte spódico es también diferente en los suelos boreales, templados y tropicales. En el spódico de SVT-I son ampliamente predominantes los compuestos de estabilidad moderada. Este tipo de compuestos se dan en todos los suelos, como demuestran los coeficientes de carga de F1. Sin embargo, su proporción sobre el total de compuestos organoaluminicos es mayor en SVT-I ( $83 \pm 17\%$ ) que en los spódicos de los demás suelos ( $31 \pm 15\%$ ). En SVT-II hay un porcentaje importante de compuestos de alta estabilidad, aunque éste se debe probablemente a la hidromorfia. En los suelos templados y tropicales, sin embargo, en general predominan los complejos de estabilidad alta ( $57 \pm 17\%$  del total de compuestos Al-humus), aunque una parte importante del Al acumulado en los subhorizontes Bh de los suelos ACB se encuentra en formas de baja estabilidad ( $19 \pm 2\%$  y  $25 \pm 8\%$ ), probablemente procedentes de aportes de materia orgánica fresca desde la superficie. En los suelos BG6 y BG11 las formas organoaluminicas en los spódicos son más estables que en IC21. Los datos indican que tanto el drenaje impedido como la mayor edad absoluta de la materia orgánica de los horizontes Bs, Bhs y Bhm, generalmente situados a gran profundidad, favorecen las condiciones y/o tiempo necesarios para una mayor interacción de los metales con la materia orgánica y la estabilización de la unión metal-humus. Según Buurman *et al.* (2004) el tiempo medio de residencia de la materia orgánica en podzoles hidromorfos es mayor que en los bien drenados, lo que favorece una mayor estabilidad en los enlaces, ya sea por que el tiempo de interacción entre la materia orgánica y el Al es mayor o por una lenta descomposición selectiva de los complejos más lábiles.

También en los suelos de la zona templada parece darse un mecanismo de preservación selectiva de los complejos más estables, debido al efecto protector del Al contra la descomposición de la materia orgánica (Schwesig *et al.*, 2003). Por debajo de los horizontes Bh, la saturación de la materia orgánica con metales, creciente con la profundidad, junto con la disminución de las concentraciones de C, sugiere una conservación preferencial de la materia orgánica que tiene más Al adsorbido. Por lo tanto, a largo plazo, la acumulación de materia orgánica se produce por medio de compuestos organometálicos de alta estabilidad, probablemente debido a la protección contra la descomposición que provee el Al complejoado, o al mayor tiempo de interacción de la materia orgánica con los metales que produce la transformación de los compuestos moderadamente estables en compuestos de alta estabilidad. Nuestros resultados concuerdan con los de Buurman y Jongmans (2005) y Buurman *et al.* (2007), quienes observaron que el pH bajo y la baja disponibilidad de nutrientes resulta en un lento reciclado de materia orgánica, la protección de la materia orgánica contra la degradación mediante la complejación de Al y una relativa acumulación de compuestos orgánicos estables.

La participación del Fe en los procesos de acumulación es también diferente en las tres zonas estudiadas, si consideramos los suelos bien drenados. En estos suelos, tanto los dos de zona templada como SVT-I en la zona boreal e IC21 en la zona tropical, el Fe tiene un papel importante en la acumulación en el horizonte spódico. En SVT-I la precipitación de Fe se produce esencialmente en fases inorgánicas. En los podzoles ACB, en cambio, el Fe precipita asociado a compuestos orgánicos y su inmovilización se produce en la parte superior del horizonte spódico, a menor profundidad que la del Al. Además, parece tener relación con la fracción de Al en complejos orgánicos lábiles ( $r^2=0.73$ ), presumiblemente procedentes de aportes de materia orgánica fresca desde la superficie. En el suelo IC21, la cantidad de Fe en complejos Fe-humus es mucho menor que la de SVT y ACB, y está altamente correlacionada con los compuestos organoaluminicos de alta estabilidad ( $r^2=0.93$ ). En los suelos sometidos a condiciones hidromorfas la cantidad de Fe es baja; incluso no detectable en el caso de BG6 y BG11. Las relaciones (Fep, Alp)/C evidencian el predominio del Al en el proceso de acumulación, en detrimento del Fe, con valores de la relación Fep/C muy inferiores a los de la relación Alp/C en los horizontes spódicos de los suelos BG y en SVT-II.



## CRECIMIENTO DEL HORIZONTE E Y PROFUNDIZACIÓN DEL SPÓDICO

El aporte de ácidos orgánicos desde la superficie produce la resolubilización de los materiales acumulados en el spódico, que precipitan a mayor profundidad. En los podzoles boreales, con un material de partida rico en nutrientes, los valores de pH de los horizontes E sugieren una acidificación progresiva de los horizontes eluviales con el avance de la podzolización, tal como proponen Franzmeier y Whiteside (1963b) y Buurman (1986). En estos podzoles, en los que la actividad microbiana es alta, este descenso del pH tiene como consecuencia la disminución de la tasa de descomposición de la materia orgánica, que, por lo tanto, puede migrar a mayor profundidad. Los compuestos organometálicos que llegan por iluviación al horizonte spódico favorecen la solubilización del Al y Fe previamente acumulados y su migración en profundidad en el suelo. Los compuestos inorgánicos de Fe y Al se disuelven y los metales son movilizados hasta precipitar a mayores profundidades, donde el pH es favorable. Los complejos organometálicos también son removilizados y migran hasta mayores profundidades. Dado que los complejos de Al son solubles a valores de pH más altos que los de Fe (Jansen *et al.*, 2005), ante un descenso del pH serán más tempranamente removilizados, lo que produce una diferenciación en las zonas de precipitación máxima del Fe y el Al, como demuestran las relaciones entre el Fe y Al adsorbidos en los suelos ACB y SVT-II.

Por otra parte, la estabilización de la materia orgánica mediante la complejación con Fe y Al (Boudot *et al.*, 1986, 1989; Boudot, 1992; Schwesig *et al.*, 2003) parece producirse en todos los podzoles estudiados. Por lo tanto, se supone que la pérdida de éstos metales produce una mayor susceptibilidad de la materia orgánica a la degradación, de acuerdo con Buurman y Jongmans (2005). En los suelos SVT, donde los valores de pH y la abundancia de nutrientes lo permiten, esto conduce, eventualmente, a la eliminación de la materia orgánica de la parte superior del spódico y su transformación en horizonte E. Sin embargo, en suelos fuertemente ácidos y con escasez de nutrientes, como los ACB, la importancia de este mecanismo debe ser limitada. En los podzoles tropicales, ambos procesos pueden producirse aunque, a largo plazo, el espesor del horizonte E y la profundidad máxima a la que se forma el spódico están limitados por el nivel freático.

## 1.4 CONCLUSIONES

La aproximación metodológica empleada, tanto con respecto al muestreo de alta resolución como en fraccionamiento extensivo de las formas organoaluminicas, supone una herramienta valiosa para la caracterización exhaustiva de los procesos edafogenéticos en general y de la podzolización en particular. Esta aproximación nos permite observar particularidades del mecanismo de movilización-transporte-acumulación que no es posible percibir en los estudios de podzolización tradicionales, que utilizan un pequeño número de muestras y un fraccionamiento menos desarrollado. La comprensión de los mecanismos que integran la podzolización, debido a su carácter continuo, se ve restringida si el muestreo se limita a una muestra por horizonte.

En todos los suelos estudiados la eluviación parece ocurrir mediada por sustancias orgánicas, y es la estabilidad de los compuestos que migran lo que refleja los efectos de las condiciones ambientales. La cantidad de complejos organoaluminicos de estabilidad mode se comporta de forma independiente de las condiciones de formación. Este tipo de compuestos se encuentran tanto en los horizontes eluviales como en los iluviales, y parecen tener un papel destacado en la podzolización. Sin embargo, los compuestos organometálicos de baja estabilidad parecen tener un papel importante como agentes en el mecanismo de eluviación en los podzoles boreales estudiados. En los podzoles de la zona templada los compuestos predominantes en los horizontes eluviales son los de moderada y alta estabilidad. Por lo tanto, en ellos, la translocación de metales podría ocurrir asociada a este tipo de compuestos más estables, o bien estar produciéndose mediada por complejos de baja estabilidad que se humifican durante el proceso de transporte, en cuyo caso los complejos organometálicos de mayor estabilidad detectados serían un producto de esta humificación. En todo caso, se descarta que el transporte esté ocurriendo mediado por aluminosilicatos de tipo alofónico, ya que en los horizontes eluviales de los siete suelos la concentración de Si reactivo es muy baja, insuficiente para la formación de este tipo de compuestos.

Atendiendo a la naturaleza orgánica o inorgánica de los materiales que se acumulan, podemos identificar dos tipos de podzolización. En uno de ellos, el Al y el Fe se acumulan en el horizonte spódico en forma de compuestos inorgánicos no cristalinos. En el segundo la acumulación de compuestos inorgánicos no está favorecida, y prevalece la formación de complejos organometálicos, que se acumulan en el horizonte iluvial. La formación de materiales de tipo imogolita en los spódicos estaría limitada en el caso de los podzoles de la zona templada, en parte debido a un pH excesivamente bajo y la escasa cantidad de Si disponible y en parte debido al efecto de los compuestos orgánicos. Sí podría darse en el caso de los podzoles boreales, ya que la presencia de minerales más alterables proporcionaría mayores cantidades de Al y Si, que posibilitarían la formación de este tipo de compuestos, con mayor probabilidad en SVT-I que en SVT-II. Los mecanismos de inmovilización en el spódico no parecen responder a un factor latitudinal ni mineralógico exclusivamente, ya que los podzoles boreales (zonales y desarrollados sobre un material de partida similar) presentan diferencias entre sí. El drenaje limitado en SVT-II parece ser el responsable de este fenómeno, aumentando el tiempo medio de residencia de la materia orgánica, favoreciendo la acumulación, condicionando el tipo de compuestos orgánicos que se acumulan e impidiendo que precipiten compuestos inorgánicos



## Referencias bibliográficas utilizadas

- Aguilar, J., Benayas, J., Macías, F., 1980: Procesos de edafogénesis. I. Podsolización. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 39, 1895-1922.
- Alias, J.L., Pérez Pujalte, A., 1968: Placaquods del Norte de Galicia. Características macromorfológicas y analíticas generales. *Anales de Edafología y Agrobiología*, XXVII, 663-680.
- Allan, C.J., Roulet, N.T., 1994: Solid phase controls of dissolved aluminum within upland Precambrian Shield catchments. *Biogeochemistry*, 26,85-114.
- Amedee, G., Peech, M., 1976: The significance of KCl-extractable Al III as an index to lime requirements of soils of the humid tropics. *Soil Science*, 121,227-233.
- Anderson, H.A., Berrow, M.L., Farmer, V.C., Hepburn, A., Russell, I.D., Walker, A.D., 1982: A reassessment of podzol formation processes. *Journal of Soil Science*, 33, 125-136.
- Andriesse, J.1969: The development of Podzol morphology in the tropical lowlands of Sarawak Malaysia. *Geoderma*, 3, 261-279.
- Aristovskaya, T. V., Zykina, L. V., 1977: Biological factors of aluminium migration and accumulation in soils and weathering crusts, en: *Problems of soil science*. Nauka, Moscow. Israelian translation to English,175-182.
- Bain, D.C., Mellor, A., Robertson-Rintoul, M.S.E., Buckland, S.T., 1993: Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma* 57, 275-293.
- Barett, L.R., Schaetzl, R.J., 1992: An examination of podzolization near Lake Michigan using chronofunctions. *Canadian Journal of Soil Science*. 72, 527-541.
- Baril, R., Bitton, G., 1969: Teneurs élevées de fer libre et l'identification taxonomique de certains sols du Québec contenant de la magnétite. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 59,1-9.
- Barral Silva, M.T., 1987: Estudio de las separaciones de hierro y manganeso en suelos y sedimentos de Galicia. Santiago, Facultad de Biología de la Universidad de Santiago de Compostela, 680p. PhD.
- Bascomb, C.L., 1968: Distribution of pyrophosphate iron and organic carbon in soils of various groups. *Journal of Soil Science*, 19, 251-256.
- Berggren, D., Mulder, J., 1995: The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59,4167- 4180,
- Blakemore, L.D., 1978: Exchange complex dominated by amorphous material ECDAM. En: *The Andisol Proposal*, Smith, G.D., ed. Soil Bureau, DSIR, New Zealand, 21-22.
- Blakemore, L.C., Searly, P.L., Daly, B.K., 1981: Soil Bureau Laboratory Methods. A. Methods for Chemical Analysis of Soils. New Zealand Soil Bureau, Scientific Report, Lower Hutt, 44-45.
- Blakemore, L.C., 1983: Acid oxalate-extractable iron, aluminium and silicon. ICOMAND, Circular Letter, No. 5. New Zealand Soil Bureau, Lower Hutt, Appendix 1.
- Blaser, P., Kernebeek, P., Tebbens, L., van Breemen, N., Luster, J., 1979a: Cryptopodzolic soils in Switzerland. *European Journal of Soil Science*, 1997, 48, 411-423.
- Bloom, P.R., McBride, M.B., Weaver, R.M., 1979: Aluminum organic matter in acid soils: buffering and solution aluminum activity. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 488-493.
- Bloom, P.R., McBride, M.B., Weaver, R.M., 1979b: Aluminum organic matter in acid soils: salt-extractable aluminum. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 813-815.
- Blume, H.P., Schwertmann, U., 1969: Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron, and manganese oxides. *Soil Science Society of America Proceedings*, 33, 438-444.
- Borggaard, O., 1985: Organic matter and silicon in relation to the crystallinity of soil iron oxides. *Acta Agriculturae Scandinavica*, London, 35, 398-406.
- Borggaard, O., 1988: Phase identification by selective dissolution techniques. In J.W. Stucki, B. A. Goodman and U. Schwertmann eds., *Iron in soils and Clay Minerals*, D. Reidel Publishing Company, 83-98.
- Boudot, J.P., 1992: Relative efficiency of complexed aluminium, noncrystalline Al hydroxide, allophane and imogolite in retarding biodegradation of citric acid. *Geoderma* 52, 29-39
- Boudot, I.P., Bel Hadj, B.A., Chone, T., 1986: Carbon mineralization in andosols and aluminium-rich highland soils. *Soil Biology y Biochemistry* 18, 457-461.

- Boudot, I.P., Bel Hadj B.A., Steiman, R., Seigle-Murandi, E., 1989: Biodegradation of synthetic organo-metallic complexes of iron and aluminium with selected metal-to-carbon ratios. *Soil Biology y Biochemistry* 21, 961- 966.
- Bravard, S., Righi, D., 1989: Geochemical differences in an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, 44, 1, 29-42
- Buol, S.W., Hole, F.D., McCracken, R.J., 1989: *Soil Genesis and Classification*. 3rd ed., Iowa State University Press. Ames, 446
- Buurman, P., Van Reeuwijk, L.P., 1984: Proto-imogolite and the process of podzol formation: a critical note. *Journal of Soil Science*, 35, 447-452.
- Buurman, P., 1985: Carbon/sesquioxide ratios in organic complexes and the transition albic-spodic horizon. *Journal of Soil Science*, Oxford, 36, 255-260. Buurman, P., 1986: pH-dependent character of complexation in podzols. In: Righi, D., Chauvel, A. Eds., *Podzols et Podzolisation*. Institut National de la Recherche Agronomique, AFES, Paris, France, 181-186.
- Buurman, P., Jongmans, A.G., 2002: Podzolization: An additional paradigm. *Edafologia*, 9, 2, 107-114.
- Buurman, P., Jongmans, A.G., 2005: Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125, 71-83.
- Buurman P., Jongmans, A.G., Nierop, K.G.J., 2008: Comparison of Michigan and Dutch podzolized soils: organic matter characterization by micromorphology and pyrolysis-GC/MS. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 72, 1344-1356.
- Cheburkin, A.K., Shotyk, W., 1996: An energy dispersive miniprobe multielement analyzer EMMA for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 354, 5-6, 688-691.
- Chesworth, W., 1973: The parent rock effect in the genesis of soil. *Geoderma*, 10, 215-225.
- Chesworth, W., Macías F., 1982: Studies in the geochemistry of podzolisation. Prog. Rep. 1982 sci. Dept. Land-Resource University of Guelph.
- Chesworth, W., Macías F., 1985: pe, pH and podzolisation. *America Journal of Science* 285, 128-146
- Childs, C.W., Parffit, R.L., Lee, R., 1983: Movement of aluminium as an inorganic complex in some podzolized soils, New Zealand. *Geoderma*, 29, 139-155.
- Coelho, M.R., 2008: Caracterização e gênese de Espodossolos da planície costeira do Estado de São Paulo. Tesis Doctoral. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.
- Courchesne, E., Hendershot, W.H., 1997: La génèse des podzols. *Géographie Physique et Quaternaire*, 51, 235 - 250.
- Dahlgren, R.A., Ugolini, F.C., 1989a: Formation and stability of imogolite in a tephritic Spodosol, Cascade Range, Washington, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 1897-1904.
- Dahlgren, R.A., Walker, W.J., 1993: Aluminium release rates from selected Spodosol Bs horizons: effect of pH and solid-phase aluminium pools. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 57-66.
- Dahlgren, R.A., Walker, W.J., 1994: Solubility control of KCl extractable aluminum in soils with variable charge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25, 2201-2214.
- Darke, A.K., Walbridge, M.R., 1994: Estimating non-crystalline and crystalline aluminum and iron by selective dissolution in a riparian forest soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 25, 2089-2101.
- De Coninck, F., 1980: Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24, 101-128.
- Degermark, C., 1995: Climate and Chemistry of Water at Svartberget. Reference Measurements 1995: Swedish University of Agricultural Sciences. Vindeln Experimental Forest Station.
- Dimbleby, G.W., Gil, J.M., 1955: The occurrence of podzols under deciduous woodland in the New Forest. *Forestry* 28, 95-106.
- Dimbleby, G. W., 1962: The development of British heathlands and their soils. Oxford University Press, Oxford.
- Drabek, O., Boruvka, L., Mladkova, L., Kocarek, L., 2003: Possible method of aluminium speciation in forest soils. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 97, 8-15.
- Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2006: Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2. ed. Brasília: EMBRAPA, Produção de informação, Rio de Janeiro: EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 306p.
- Evans, L.J., Wilson, W.G., 1985: Extractable Fe, Al, Si and C in B horizons of podzolic and brunisolic soils from Ontario. *Canadian Journal of Soil Science*, 65, 489-496
- Fábregas L. R., 1960: Introducción al estudio de los suelos naturales asturianos. El podsol del norte de España. Tesis Doctoral. Fac. Farmacia. Univ. Santiago de Compostela.

- Farmer, V.C., 1979: Possible roles of a mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex protoimogolite and other hydroxyaluminium and hydroxy-iron species in podzolization. In: Migrations organo-minérales dans les sols tempérés. Colloques Internationaux du CNRS no 303, 24-28 September 1979, Nancy. CNRS Publications, Paris, 275-279.
- Farmer, V.C., Russell J.D., Berrow M.L., 1980: Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons - evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. *Journal of Soil Science*, 31, 4, 673-684.
- Farmer, V.C., 1981: Possible roles of a mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex proto-imogolite in podzolization, in: Migrations Organominérales dans les Soils Tempérés. Colloques Internationaux du CNRS 303, 275-279.
- Farmer, V.C., 1982: Significance of the presence of allophane and imogolite in Podzol Bs horizons for podzolization mechanisms: A review. *Soil Science and Plant Nutrition*, 28, 571-578.
- Farmer, V.C., 1982: Significance of the presence of allophane and imogolite in podzol Bs horizons for podzolization mechanisms: a review. *Soil Science and Plant Nutrition*, 28, 571-578.
- Farmer, V.C., Russell J.D., Smith, B.F.L., 1983: Extraction of inorganic forms of translocated Al, Fe and Si from a podzol Bs horizon. *Journal of Soil Science*, 34, 571-576.
- Farmer, V.C., Skjemstad, J. O., Thompson C. H., 1983: Genesis of humus B horizons in hydromorphic humus podzols. *Nature*, 304, 342 – 344.
- Farmer, V.C., 1984: Distribution of allophane and organic matter in podzol B horizons: reply to Buurman y Van Reeuwijk. *Journal of Soil Science*, 35, 453-458.
- Farmer, V.C., 1987: The role of inorganic species in the transport of aluminium in podzols. In: Righi, D., Chauvel, A. Eds., Podzols and Podzolization. Assoc. Franc. Etude Sol. INRA, Plaisir et Paris. 187-194.
- Farmer, V.C., Lumsdon, D.G., 1994: An assessment of complex formation between aluminum and silicic acid in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3331-3334.
- Farmer, V.C., Lumsdon, D.G., 2001: Interactions of fulvic acid with aluminium and a proto-imogolite sol: the contribution of E-horizon eluates to podzolization. *European Journal of Soil Science*, 52, 177-188.
- Ferro-Vázquez, C., Nóvoa-Muñoz, J.C., Costa, M., Ferrín, C., Martínez-Cortizas, A., 2006: Lead pollution and podzolisation in NW Spain. *Geophysical Research Abstracts*, 8: 07156.
- Franzmeier, D.P., Whiteside, E.P., 1963: A chronosequence of podzols in northern Michigan: 2. Physical and chemical properties. *Quarterly Bulletin-Michigan State University, Agricultural Experiment Station*, 46, 21- 36.
- Franzmeier, D.P., Whiteside, E.P., 1963: A chronosequence of podzols in northern Michigan: 1. Ecology and description of pedons. *Quarterly Bulletin-Michigan State University, Agricultural Experiment Station*, 46, 2-20.
- Franzmeier, D.P., Whiteside, E.P., Mortland, M.M., 1963: A chronosequence of podzols in northern Michigan: III. Mineralogy, micromorphology, and net changes occurring during soil formation. *Quarterly Bulletin-Michigan State University, Agricultural Experiment Station*, 46, 37-57.
- Fritsch, E., Allarda, Th., Benedetti, M.F., Bardya, M., do Nascimento, N.R., Lid Y., Calasa, G., 2009: Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 7, 1813-1825
- García-Rodeja, E., 1983: Componentes no cristalinos en suelos de Galicia. Distribución, naturaleza y propiedades. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago.
- García-Rodeja, E., Macías, F., 1984: Caracterización de los suelos ácidos Podsoles-Andosoles-Suelos aluminicos de Galicia. Relación con los procesos edafo-químicos. I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, 589-602.
- García-Rodeja, E., 1985: Materiales de bajo grado de orden (imogolita y geles aluminicos) en alteraciones y suelos podsólicos derivados de rocas graníticas de Galicia. Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe. 10, 191-208.
- García-Rodeja, E., Monterroso, C. Martínez, A., 1998: Podsoles de áreas costeras del MW de España. Sci. Reg. Nº 2421 Symposium nº 42, poster.
- García-Rodeja, E., Nóvoa, J.C., Pontevedra, X., Martínez-Cortizas, A., Buurman, P., 2004: Aluminium fractionation of European volcanic soils by selective dissolution techniques. *Catena*, 56, 155-183.
- Gilman, G.P., Sumpter, E.A., 1985: Surface charge characteristics and lime requirements of soils derived from basaltic, granite and metamorphic rocks in high rainfall tropical Queensland. *Australian Journal of Soil Research* 24(2) 173 - 192.
- Glinka, K.D., 1926: Treatise on Soil Science. - Gosudarstvennoe Selskokhozyaistvennoe Izdatelstvo, Moscou 1931. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1963.

- Gomes, F.H., 2005: Genese e classificação de solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP. 107p. Tese Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- Gomes, F.H., Vidal-Torrado, P., Macías, F., Otero, X.L., 2007a: Solos sob vegetação de restinga na ilha do Cardoso-SP: I. Caracterização e classificação. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 31 6, 1563–1580.
- Gomes, F.H., Vidal-Torrado, P., Macías, F., Souza Junior, V.S., Otero, X.L., 2007b. Solos sob vegetação de restinga na ilha do Cardoso-SP: II. Mineralogia das frações silte e areia. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 31 6, 1581-1589.
- Gomes, J.B.V., Resende, M., Rezende, S.B., Sá-Mendonça, A. E., 1998: Solos de três áreas de Restinga. 11. Dinâmica de substâncias húmicas, ferro e alumínio. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.33,1921-1932.
- Guitián, F., Carballas, T., 1968: Suelos de la zona húmeda española. IV. Podsoles. *Analales de Edafología y Agrobiología*, XXVII, 747-781.
- Guitián, F., Carballas, T., 1976: Técnicas de Análisis de Suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, 288 p.
- Gustafsson, J.P., Battacharya, P., Bain, o. C., Fraser, A.R., McHardy, W J., 1995: Podzolisation mechanisms and the synthesis of imogolite in northern Scandinavia. *Geoderma*, 66, 167-184.
- Gustafsson, J.P., 1995: Modeling pH-dependent sulfate adsorption in the Bs horizons of podzolized soils. *Journal of Environmental Quality*, 24, 882–888.
- Gustafsson, J.P., Bhattacharya, P., Karlun, E., 1998a: Mineralogy of poorly crystalline aluminium phases in the B horizons of podzols in southern Sweden. *Applied Geochemistry*, 14, 6, 707-718.
- Gustafsson, J.P., Lumsdon, D.G., Simonsson, M., 1998b: Aluminium solubility characteristics of spodic B horizons containing imogolite-type materials. *Clay Mineralogy*, 33, 77–85.
- Gustafsson, J.P., Berggren, D., Simonsson, M., Zysset, M., Mulder, J., 2001: Aluminium solubility mechanisms in moderately acid Bs horizons of podzolized soils. *European Journal of Soil Science*, 52, 655-665.
- Hargrove, W.L., Thomas, G.W., 1981: Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 45,153.
- Hargrove, W.L., Thomas, G.W., 1984: Extraction of aluminum from aluminum-organic matter in relation to titratable acidity. *Soil Science Society of America Journal* 48, 1458-1460.
- Havlin, J.L., Tisdale, S.L., Beaton, Ld., Nelson, W.L., 2005: Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management. En ed. Upper Side River: Pearson Educator, 515p .
- Higashi, T., Ikeda, H., 1974: Dissolution of allophane by acid oxalate solution. *Clay Science* 4, 205-211.
- Higashi, T., De Coninck, F., Gelaude, F., 1981: Characterization of some spodic horizons of the Campine Belgium with dithionite-citrate, pyrophosphate and sodium hydroxidetetraborate. *Geoderma*, 25,131-142.
- Holmgren, G.G.S., 1967. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science Society of America Proceedings*. 31, 210–211.
- Holzhey, C.S., Daniels, R.B., Gamble, E.E., 1975: Thick Bh horizons in the North Carolina Coastal Plain: II. Physical and chemical properties and rates of organic additions from surface sources. *Soil Science Society of America Proceedings*, 39,1182-1187.
- Iivesniemi, H., Giesler, R., van Hees, P.A.W., Magnusson, T., Melkerud, P.A., 2000: General description of the three investigated podzolic sites and sampling techniques. *Geoderma*, 94, 109-122.
- Inoue, I., Huang, M., 1986: Influence of selected organic ligands on the formation of allophane and imogolite. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 1623-1633.
- Inoue, I., Huang, M., 1990: Perturbation of imogolite formation by humic substances. *Soil Science Society of America Journal*, 54, 1490-1497.
- ISSS Working Group RB, 1998: World Reference Base for Soil Resources: Atlas. ISRIC-FAO-ISSS-Acco, Leuven, The Netherlands, 63.
- IUSS-World Reference Base for Soil Resources. Working Group WRB 2007: World reference base for soil resources 2006: World Soil Resources Reports 103, FAO, Rome.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J. y Verstraten, J.M. 2002: Influence of pH and metal/carbon ratios on soluble organic complexation of Fe II, Fe III and Al III in soil solutions determined by diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta*, 454, 259-270.
- Jansen, B., Mulder, J. y Verstraten, J.M., 2003: Organic complexation of Al and Fe in acidic soil solutions. Comparison of DGT analyses with Model V and VI predictions. *Analytica Chimica Acta*, 498, 105-117.

- Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., 2003: Mobility of Fe II, Fe III and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios. *Geoderma*, 113, 323-340.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., 2004: Mobilization of dissolved organic matter, aluminium and iron in Podzol eluvial horizons as affected by formation of metal-organic complexes and interactions with solid soil material. *European Journal of Soil Science*, 55, 287-297.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., 2005: Mechanisms controlling the mobility of dissolved organic matter, aluminium and iron in Podzol B horizons. *European Journal of Soil Science*, 56, 537-550.
- Jardine, P M, Weber, N. L., McCarthy, J. F. 1989: Mechanisms of dissolved carbon adsorption on soil. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1378-1385.
- Jeanroy, E., Guillet, B., 1981: The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma*, 26, 95-106.
- Johnson, M.G., McBride, M.B., 1989: Mineralogical and chemical characteristics of Adirondack Spodosols: Evidence for para- and noncrystalline aluminosilicate minerals. *Soil Science Society of America Journal*. 53, 482-490.
- Jones, O. L., Bassington, O. S., 1998: Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, 49, 447-455.
- Juo, A.S.R. And Kamprath, E.J., 1979. Copper chloride as an extractant for estimating the potentially reactive aluminium pool in acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, 43, 35-38.
- Kaiser, K., Zech, W., 1996: Defects in estimation of aluminum in humus complexes of podzolic soils by pyrophosphate extraction. *Soil Science*, 161, 452-458.
- Kamprath, E.J., 1970: Exchangeable Al as a criterion for liming leached mineral soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 34, 252-254.
- Karlton, E., Bain, D.C., Gustafsson, J.P., Mannerkoski, H., Murad, E., Wagner, U., Fraser, A.R., Mc Hardy, W.J., Melkerud, P.-A., Starr, M., 2000: Surface reactivity of poorly ordered minerals in podzol B horizons. *Geoderma*, 94, 263-286.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emleryd, O., Renberg, I., 2006: Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environmental Science and Technology*, 40, 4639-4645.
- Klinge, H., 1965: Podzol soils in the Amazon basin. *European Journal of Soil Science*, 16, 1, 95-103
- Kodama, H., Wang, C., 1989: Distribution and characterization of noncrystalline inorganic components in Spodosols and Spodosol-like soils. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 526-534.
- Kononova, M.M., Belchikova, N.P., 1970: Use of sodium pyrophosphate to separate and characterize organo-iron and organo-aluminium compounds in soils. *Pochvovedeniye*, 6, 61-74.
- Lin, C., Coleman, N.T., 1960: The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Science Society of America Proceedings*, 24, 444-446.
- Lopes, J.M, Vidal-Torrado, P, Coelho, M.R., Martins, V.M., 2008: Influencia da idade nas substancias húmicas de horizontes spódicos na planície costeira do Estado de Sao Paulo. In: Simpósio Internacional De Iniciação Científica, 16. Piracicaba. ESALQ, 1 CD-ROM.
- Lucas, Y., Chauvel, A., 1992: Soil formation in tropically weathered terrains. En Butt, C. R M., Zeegers, H. eds.: *Handbook of exploration geochemistry*. Vol. 4, *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains*. Elsevier, 57-77.
- Lundström, U.S., 1993: The role of organic acids in soil solution chemistry in a podzolized soil. *Journal of Soil Science*, 44, 121-133.
- Lundström, U.S., van Breemen, N., Jongmans, A.G., 1995: Evidence for microbial decomposition of organic acids during podzolization. *European Journal of Soil Science*, 46, 489-496.
- Lundström, U.S., van Breemen, N., Bain, D., 2000: The podzolization process: a review. *Geoderma*, 94, 91-107.
- Lundström, U.S., van Breemen, N., Bain, D.C., van Hees, P.A.W., Giesler, R., Gustafsson, J.P., Ilvesniemi, H., Karlton, E., Melkerud, P.A., Olsson, M., Riise, G., Wahlberg, O., Bergelin, A., Bishop, K., Finlay, R., Jongmans, A. G., Magnusson, T., Mannerkoski, H., Nordgren, A., Nyberg, L., Starr, M., Strand, L.T., 2000: Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic countries. *Geoderma*, 94, 335– 353.
- Macías, F., 1980: Características micromorfológicas de podsoles y suelos podsólicos de la zona húmeda española. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 39, 879-898.



- Macías, F., Fernández-Marcos, M.L., Chesworth, W., 1987: Transformations mineralogiques dans les Podzols et sols podzoliques de la Galice (NW Espagne). En Podzols et Podzolisation. Ed. Righi, D. y Chauvel, A. AFES. 163-177.
- Macías, F., García Paz, C., Silva Hermo, B., García-Rodeja, E., Taboada Rodríguez, T., 1988: Micromorfología y génesis de podsoles y suelos podsólicos. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 47, 431-474.
- Macías, F., Calvo de Anta, R., 1992: Pedogeochemical characterization of the soils of Galicia NW Spain with respect to lithological variations. Evidence of a transitional environment between temperate and subtropical humid domains. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Série II*, 315, 1803-1810.
- Mafra, A. L., Miklós, A.A.W., Volkoff, B., Melfi, A.J., 2002: Pedogênese numa seqüência Latossolo- Espodosolo na região do Alto Rio Negro, Amazonas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 26, 2, 381-394.
- Manley, E.P., Chesworth, W., Evans, L.J., 1987: The solution chemistry of podzolic soils from the eastern shield: a thermodynamic interpretation of the mineral phases controlling soluble  $Al^{+3}$  and  $H_4SiO_4$ . *Journal of Soil Science*, 38, 39 – 51.
- Martínez Cortizas, A., 1996: Evolución de los suelos durante el Cuaternario reciente en las Sierras Septentrionales de Galicia NW España. En *Avances en la Reconstrucción Paleoambiental de las Áreas de Montaña Lucenses*, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas Eds. Diputación Provincial de Lugo, 137-161.
- Martínez-Cortizas, A. M., Pérez-Alberti, A., 1999: Atlas Climático de Galicia. Consellería de Medio Ambiente, Xunta de Galicia, 250p.
- Martins, S.E., Rossi, L., Sampaio, P.S.P., Magenta, M.Ag, 2008: Caracterização florística de comunidades vegetais de restinga em Bertioiga, SP, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, 22, 249-274.
- Martins, V.M., 2009: Relação solo-relevo-substrato geológico na planície costeira de Bertioiga SP. Tesis Doctoral. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de Sao Paulo.
- Matus, F., Garrido, E., Sepúlveda, N., Cárcamo, I., Panichini, M., Zagal, E., 2008: Relationship between extractable Al and organic C in volcanic soils of Chile. *Geoderma*, 148, 2, 15, 180-188.
- McKeague, J. A, Day, J. H., 1966: Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Canadian Journal of Soil Science*. 46, 13-22.
- McKeague, J.A., 1967: An Evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 46,12-22.
- McKeague, J.A., Brydon, J.E., Miles, N.M., 1971. Differentiation of forms of extractable iron and aluminium in soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 35, 33–38.
- McKeague, J.A., Ross, G.J., Gamble,D.S., 1978. Properties, criteria of classification and genesis of Podzolic Soils in Canada. En: W.C. Mahaney Ed.,*Quaternary Soils*, 27-60 Geo Abstracts, Norwich.
- McKeague, J.A., Schuppli, P.A., 1982: Changes in concentration of iron and aluminum in pyrophosphate extracts of soil and composition of sediment resulting from ultracentrifugation in relation to spodic horizon criteria. *Soil Science*,134, 265-270.
- McKeague, J.A., de Connick, F., Franzmeier, D.P., 1983: Spodsols. En: Wilding, L.P., Smeck. N.E., Hall, G.F. Eds. , *Pedogenesis and Soil Taxonomy*. Elsevier, 217–252.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L., 1960: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th National Conference Clays and Clay Minerals. 317-327.
- Melo, M.R.F., Mantovani, W., 1994: Composição florística e estrutura fitossociológica da mata atlântica de encosta na Ilha do Cardoso, Cananéia, SP, Brasil. *Boletim do Instituto de Botânica, São Paulo*, 9,107-158.
- Moares Domínguez, C., Taboada Rodríguez, T., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., 1996: Tendencias de la podsolización durante el Cuaternario reciente en áreas de montaña en Avances. En: *La Reconstrucción Paleoambiental de las Áreas de Montaña Lucenses*, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas, Eds. Diputación Provincial de Lugo, 121-135.
- Moares Domínguez, C., 1997: Suelos policíclicos y su importancia en el estudio de la evolución edáfica en el NW peninsular, Tesis Doctoral, Facultad de Biología, Universidad de Santiago de Compostela
- Mokma, D.L., Buurman, P., 1982: Podzols and podzolization in temperate regions. *ISM Monograph*, vol. I. International Soil Museum, Wageningen, The Netherlands. 126 p.
- Mokma, L., 1983: New chemical criteria for defining the spodic horizon. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, 47, 972-976.

- Mokma, D. L., Yli-Halla, M., Lindqvist, K., 2004: Podzol formation in sandy soils of Finland. *Geoderma*, 120, 259-272.
- Mossin, L., Mortensen, M., Nornberg, P., 2002: Imogolite related to podzolization processes in Danish Podzols. *Geoderma*, 109, 103-116.
- Mulder, J., Stein, A., 1994: The solubility of aluminum in acidic forest soils: long-term changes due to acid deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 85-94.
- Nierop, K.G.J., Jansen, B., Verstraten, J.M., 2002: Dissolved organic matter, aluminium and iron interactions: precipitation induced by metal/carbon ratio, pH and competition. *Science of the Total Environment*, 300, 201-211.
- Nornberg, P., Sloth, L., Nielsen, K.N., 1993: Rapid changes of sandy soils caused by vegetation changes. *Canadian Journal of Soil Science*, 73, 459- 468.
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Martínez-Cortizas, A., García-Rodeja, E., 2002: Influence of soil organic matter in aluminium solubility in acidified A horizons of acid forest soils of Galicia (NW Spain). *Biogeomon*, Reading, England, UK.
- Nóvoa-Muñoz, J.C., Ferro-Vázquez, C., Costa, M., Klaminder, J., Bindler, R., Martínez-Cortizas, A., 2006: Extended aluminium fractionation in high-resolution sampled podzols. En *Tendencias actuales de la Ciencia del Suelo*, Oates, K.M., Kamprath, E.J., 1983: Soil acidity and liming. II. Evaluation of using aluminum extracted by various chloride salts for determining lime requirements. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 686-689.
- Oates, K.M., Kamprath, E.J., 1983a: Soil acidity and liming: 1. Effect of the extracting solution cation and acidity on the remove of extractable aluminum from acid soils. *Soil Science Society of America Journal* 47, 686-689.
- Oades, J.M., 1989: An introduction to organic matter in mineral soils. In: Dixon, J.R., Weed, S.R Eds., *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. Soil Science Society of America, 89-159.
- Parfitt, R.L., Childs, C.W., 1988: Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mossbauer methods. *Australian Journal of Soil Research*, 26, 121-144.
- Parfitt, R.L., 1989: Optimum conditions for extraction of Al, Fe, and Si from soils with acid oxalate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20, 7, 801 - 816
- Parfitt, R.L., Kimble, J.M., 1989: Conditions for formation of allophane in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 53, 971-977.
- Parga Pondal, I., Aleixandre, T., 1966. La arenisca ortocuarcítica del Gistral, Lugo. *Notas y Comunicaciones del Instituto Geológico y Minero de España*. 87, 59-90.
- Paterson, E., Clark, L., Birnie, C., 1993: Sequential selective dissolution of iron, aluminium, and silicon from soils. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 24, 1015-1023.
- Peech, M., Alexander, L.T., Dean, L.A., Reed, J.F., 1947: *Methods of Soil Analysis for Soil Fertility Investigations*. U.S. Department of Agriculture. Cir. 757.
- Petaja-Ronkainen, A., Peuraniemi, V., Aario, R., 1992: On podzolization in glaciofluvial material in northern Finland. *Ann. Acad. Sci. Fenn., Ser. A3, Geol.-Geogr.* 156.
- Petersen, L., 1976: Podzols and podzolization. PhD thesis, Royal Veterinary and Agricultural University, Copenhagen.
- Protz, R., Ross, G. J., Martini, I. P., Terasmae, J., 1984: Rate of Podzolic soil formation near Hudson Bay, Ontario. *Canadian Journal of Soil Science*. 64, 31-49.
- Righi, D., 1987: Microstructures des horizons B des sols podzolisés: influence de la texture et de la minéralogie de la roche-mère. In: Righi, D., Chauvel, A. Eds., *Podzols et Podzolisation*. Institut National de la Recherche Agronomique, Paris, 107-116.
- Righi, D., Lorphelin, L., 1987: The soils of a typical slope in the Himalayas Nepal: Their main characteristics and distribution. *Catena*. 14, 533-551.
- Riise, G., Van Hees, P., Lundström, O.S., Strand, L.T., 2000: Mobility of different size fractions of organic carbon, Al, Fe, Mn and Si in podzols. *Geoderma*, 94, 237-247.
- Santos, R.D., Lemos, R.E., Santos, H.G., Ker, J.C., Anjos, L.H.C., 2005: *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 5. ed. Visçosa: Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo, 100p.
- Sauer, D., Sponagel, H., Sommer, M., Giani, L., Jahn, R., Stahr, K., 2007: Review article - Podzol: Soil of the year 2007 - A review on its genesis, occurrence, and functions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170, 581-597.
- Sauer, D., Schüllli-Maurer, I., Sperstad, R., Sorensen, R., Stahr, K., 2008: Podzol development with time in sandy beach deposits in southern Norway. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 483-497.
- Schaetzl, R.J., Mokma, D.L., 1988: A numerical index of podzol and podzolic soil development. *Physical Geography*, 9, 232-246.

- Schaetzl, R.J., 1990: Effects of tree-throw microtopography on the characteristics and genesis of Spodosols, Michigan. USA. *Catena*, 17, 111-126.
- Schaetzl, R.J., Isard, S.A., 1996: Regional-scale relationship between climate and strength of podzolisation in the Great Lakes Region, North America. *Catena*, 28, 47-69
- Schuppli, P.A., Ross, G.J., McKeague, J.A., 1983: The effective removal of suspended materials from pyrophosphate extracts of soils from tropical and temperate regions. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 1026-1032.
- Schwesig, D., Kalbitz, K., Matzner, E., 2003: Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European Journal of Soil Science*, 54, 311-322.
- Shoji, S., Fujiwarwa, Y., Yamada, I., Saigusa, M., 1982: Chemistry and clay mineralogy of Ando soils, brown forest soils, and podzolic soils formed from recent Towada ashes, northeastern Japan. *Soil Science*. 133, 69-86.
- Shoji, S., Fujiwara, Y., 1984: Active aluminum and iron in the humus horizons of andosols from northeastern Japan: their forms, properties and significance in clay weathering. *Soil Science*, 137, 216-226.
- Shuman, L.M., 1990: Comparison of exchangeable Al, extractable Al, and Al in soil fractions. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, 70, 263-275.
- Singleton, G.A., Lavkulish, L.M., 1987: A soil chronosequence on beach sands, Vancouver Island, British Colombia. *Canadian Journal of Soil Science*. 67, 795-810.
- Skjemstad, J. O., Waters, AG., Hanna, J. V., Oades, J. M., 1992: Genesis of Podzols on coastal dunes in southern Queensland: IV. Nature of the organic fraction as seen by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Australian Journal of Soil Research*, 30, 667-681.
- Skyllberg, U., Raulund-Rasmussen, K. and Borggaard, O. K., 2001: pH buffering in acidic soils developed under *Picea abies* and *Quercus robur*: effects of soil organic matter, adsorbed cations and soil solution ionic strength. *Biogeochemistry*. 56, 51-74.
- Soon, Y.K., 1993: Fractionation of extractable aluminum in acid soils: a review and a proposed procedure. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 24, 1683-1708.
- Starr, M.R., 1991: Soil formation and fertility along a 5000 year chronosequence. In: Pulkkinen, E. Ed. *Environmental Geochemistry in Northern Europe*. Geological Survey of Finland, 99-104, Special Paper 9.
- Steila, D., Pond, T.E., 1989: *The Geography of Soils, Formation, Distribution, and Management*. 2nd ed. Rowman and Littlefield, Savage, NJ.
- Suguio, K., Martin, L., 1976: Mecanismos de genese das planícies sedimentares quaternárias do litoral do Estado de Sao Paulo. *Congresso Brasileiro De Geologia*, 29. Ouro Preto.: SBG, I, 295-305.
- Suguio, K., Martin, L., 1978: Mapa geológico do litoral de Sao Paulo, Escala 1: 100.000. Folha de Bertioga, Sao Paulo, Secretaria de Obras e Meio Ambiente / Departamento de Águas e Energia Elétrica.
- Takahashi, T., Fukuoka, T., Dahlgren, R.A., 1995: Aluminum solubility and release rates from soil horizons dominated by aluminum-humus complexes. *Soil Science and Plant Nutrition* 41, 119-131.
- Takahashi, T., Dahlgren, R.A., 1998: Possible control of aluminum solubility by 1M KCl treatment in some soils dominated by aluminum-humus complexes. *Soil Science and Plant Nutrition* 44, 43-51.
- Tamm, O., 1920: Bodenstudien in der Nordschwedischen Nadelwaldregion, *Medd. Statens Skogsförsöksanstalt*, 17 : 49-300.
- Taylor, R. M. and Schwertmann, U., 1978: The influence of aluminum on iron oxides, Part 1, The influence of Al on Fe oxide formation from the Fell system. *Clays and Clay Minerals*, 26, 6, 373-383
- Theng, B.K.G., Russell, M., Churchman, G.J., Parfitt, R.L., 1982: Surface properties of allophane, imogolite and halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 30, 143-149.
- Ugolini, F.C., 1968: Soil development and alder invasion in a recently deglaciated area of Glacier Bay, Alaska, 115-140. In J.M. Trappe et al., edit.. *The Biology of Alder*. United States Department of Agriculture, Forest Service, Corvallis, 292
- Ugolini, F.C., Edmonds, R.L., 1983: Soil biology. En: *Pedogenesis and Soil Taxonomy. I: Concepts and Interactions*, L.P. Wilding, N.E. Smeck y G.F. Hall, Eds. Elsevier, 193-231.
- Ugolini, F.C., Dahlgren, R. A., 1991: Weathering environments and occurrence of imogolite / allophane in selected Andosols and Spodosols. *Soil Science Society of America Journal*, 55, 1166-1171.
- Ugolini, F.C., Sletten, RS., 1991: The role of proton donors in pedogenesis as revealed by soil solution studies. *Soil Science*, 151, 59-75.

- Urrutia, M., García-Rodeja, E., Macías, F., 1988: Aplicación de disoluciones no tamponadas para la extracción de aluminio "activo" ligado a la materia orgánica en suelos ácidos de Galicia. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 47, 1289-1301.
- Urrutia, M., García-Rodeja, E., Macías, F., 1989: Determinación del pH en suelos de carga variables de Galicia. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 48, 219-228.
- Urrutia, M., Macías, F., García-Rodeja, E., 1995: Evaluación del  $\text{CuCl}_2$  y del  $\text{LaCl}_3$  como extractantes de aluminio en suelos ácidos de Galicia. *Nova Acta Científica Compostelana* 5, 173-182.
- USDA- United States Department of Agriculture, 2006: *Keys to Soil Taxonomy*. 10th ed., Washington D.C.
- van Breemen, N., Buurman, P., 2002: *Soil formation*. 2nd ed. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, the Netherlands.
- van Hees, P.A.W. Lundström, U.S., 2000: Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution, *Geoderma*, 94, 2-4, 201-221.
- van Hees, P.A.W., Lundström, U. S., Starr, M., Giesler, R., 2000: Factors influencing aluminum concentrations in soil solution from Podzols. *Geoderma*, 94, 289-310.
- van Hees, P.A.W., Lundström, U.S., Giesler, R., 2000: Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma*, 94, 173-200.
- Wada, K., Higashi, T., 1976. The categories of aluminum and iron humus complexes in Andosols determined by selective dissolution. *Journal of Soil Science*, 27, 357-368.
- Wada, K., 1980: Mineralogical characteristics of Andisols. In: Theng, B.K. Ed.. *Soil with variable charge*. New Zealand: New Zealand Society of Soil Science, 87-107.
- Wada, S.I., 1987a. Critical evaluation of 1M KCl-extraction method for determining exchangeable Al ions in variable charge soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 33, 153 -160.
- Wada, S.I., 1987b. Adsorption of Al III on allophane, imogolite, goethite and non crystalline silica and the extractability of the adsorbed Al III in 1M KCl solution. *Soil Science and Plant Nutrition*, 33, 487-491.
- Wang, C., McKeague, J. A, Kodama, H., 1986: Pedogenic imogolite and soil environments: Case study of Spodosols in Quebec, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, 50, 711-718.
- Weiss, D., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Gloor, M., 1998: Determination of Pb in the ash fraction of plants and peats using the energy- dispersive miniprobe multielement analyser EMMA, *Analyst*, 123, 2097 – 2102.
- Wilcken, H., Sorge, C., Schulten, H.L., 1997: Molecular composition and chemometric differentiation and classification of soil organic matter in Podzol B-horizons. *Geoderma*, 76, 193-219.
- Willis, K.J., Sumegi, P., Braun, M., Toth, A., 1995: The late Quaternary environmental history of Batorliget, N.E. Hungary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 118, 25 – 47.
- Willis, K.J., Braun, M., Sumegi, P., Toth, A., 1997: Does soil change cause vegetation change or vice versa? A temporal perspective from Hungary. *Ecology*, 78, 740 – 750.



Capítulo 2. **Movilización e inmovilización de Pb en podzoles.**



## ÍNDICE

2.1 INTRODUCCIÓN	73
2.1.1 El plomo en la podzolización	73
2.1.2 El plomo como trazador de contaminación: composición isotópica.	74
2.1.3 Objetivos	76
2.2 MATERIAL Y MÉTODOS	77
2.2.1 Características generales de los suelos estudiados	77
2.2.2 Análisis químico	77
2.2.3 Composición isotópica	77
2.2.4 Cálculo de la cantidad de Pb de contaminación	78
2.2.5 Acumulación y factores de enriquecimiento	79
2.3 RESULTADOS y DISCUSIÓN	81
2.3.1 Distribución del Pb en los suelos estudiados	81
PODZOLES DE ZONA BOREAL	81
PODZOLES DE ZONA TEMPLADA	83
PODZOLES DE ZONA TROPICAL	85
2.3.2 Composición isotópica del plomo de los suelos	87
2.3.3 Distribución del Pb de contaminación en los suelos.	91
2.3.4 Diferenciación de reservorios debida a la meteorización	94
2.3.5 Retención en el horizonte superficial, velocidad de transporte y limpieza de los horizontes superficiales.	95
2.3.6 Retención de Pb en los spódicos y riesgo de contaminación de las aguas subterráneas	96
2.3.7 Plomo de contaminación como marcador de podzolización.	97
2.4 CONCLUSIONES	99
Referencias bibliográficas utilizadas	101





## 2.1 INTRODUCCIÓN

El plomo es quizás el metal traza más ampliamente distribuido en el medio ambiente (Galloway *et al.*, 1982; Nriagu, 1996) y es un componente traza característico de rocas, suelos, agua, plantas, animales y aire. Es un constituyente de más de 200 minerales, de los cuales sólo tres son lo suficientemente abundantes para formar depósitos minerales: galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>), y cerusita (PbCO<sub>3</sub>). La galena se asocia a menudo con la esfalerita (ZnS), pirita (FeS<sub>2</sub>), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), y otras sales sulfurosas (May y McKinney 1981). De forma natural, el Pb se da principalmente como Pb<sup>2+</sup>. Puede ser oxidado a Pb<sup>4+</sup> sólo bajo condiciones fuertemente oxidantes, y existen pocos compuestos estables de Pb<sup>4+</sup> salvo PbO<sub>2</sub>. La solubilidad y biodisponibilidad del Pb aumenta en condiciones de acidez, con bajo contenido en materia orgánica, baja cantidad de partículas en suspensión, bajas concentraciones de compuestos de Ca, Fe, Mn, Zn y Cd, y con el aumento de temperatura en un rango de 0-40°C. En medio acuoso, el Pb aparece en tres formas: soluble lábil (Pb<sup>2+</sup>, PbOH<sup>+</sup>, PbCO<sub>3</sub>), soluble unido a coloides o en complejos estables, o como partículas. Las formas lábiles representan un parte significativa del aporte de Pb procedente de deposición atmosférica, mientras que las partículas son comunes en zonas urbanas y efluentes de minerías (Benes *et al.*, 1985).

El ciclo biogeoquímico de este metal ha sido fuertemente modificado por las actividades humanas, mediante la emisión de compuestos con Pb a partir de diversas fuentes. Los aspectos ecológicos y toxicológicos del Pb y sus compuestos en el medio ambiente han sido extensamente estudiados (Wetmore, 1919; Nriagu, 1978; Wong *et al.*, 1978; Demayo *et al.*, 1982). Su papel en el medio y su toxicidad están ampliamente documentados (Nriagu, 1978). Todos los datos existentes muestran efectos metabólicos y fisiológicos adversos en humanos, de hecho no existe una concentración de Pb por debajo de la cual la exposición no resulte dañina (Goyer, 1986). Es tóxico para las especies animales en la mayor parte de sus formas químicas y puede ser incorporado a los organismos por inhalación, ingestión, absorción dérmica y a través de la placenta. Es un metal bioacumulativo que afecta a la conducta y a las funciones vascular, renal, hepática, nerviosa, inmunológica y reproductiva. Además, es un agente mutágeno y teratógeno y tiene efectos carcinogénicos. En plantas, puede causar inhibición del crecimiento, así como reducción de la tasa fotosintética, la mitosis y la absorción de agua (Demayo *et al.*, 1982).

### 2.1.1 El plomo en la podzolización

El comportamiento geoquímico del plomo en los suelos es complejo y variable en función del clima, el tipo de materia orgánica y el material de partida del suelo. Por lo tanto, distintos tipos de suelos tendrán distintos mecanismos de movimiento y acumulación de Pb (Emmanuel, 2001). Es relativamente insoluble en sistemas edáficos y en la mayoría de los ambientes está asociado a fases sólidas (Sauvé *et al.*, 2000). Diversas investigaciones han demostrado la importancia de los fosfatos para el control de la solubilidad del Pb y su migración en los suelos (Ruby *et al.*, 1994; Nriagu, 1974). La movilización de materia orgánica, tanto en formas solubles o como partículas, tiene también un rol importante en el control de la solubilidad del Pb. Diversas investigaciones han sugerido un fuerte vínculo entre el movimiento de materia orgánica y la migración vertical de Pb (Dorr y Munnich, 1989; Miller y Friedland, 1994; Dorr, 1995; Wang y Benoit, 1997). Por otra parte, experimentos de laboratorio han sugerido que la adsorción del Pb a hidróxidos amorfos de Fe es la forma más eficiente de mantener niveles bajos de Pb<sup>2+</sup> en disolución (Sauvé *et al.*, 2000).

La migración en profundidad de ácidos orgánicos desde la superficie del suelo es un importante proceso edafogenético, especialmente en el caso de podzoles. En este tipo de suelos se considera que, acoplado al transporte de Fe y Al en los horizontes eluviales, se produce el transporte de otros metales, concretamente de Pb, asociado a los compuestos orgánicos (Tyler, 1981; Bergkvist, 1987; Dörr y Munnich, 1991; Johansson *et al.*, 1995; Wang y Benoit, 1996). La gran afinidad del Pb por los compuestos quelantes liberados en la descomposición de la hojarasca produce inicialmente una acumulación de este metal en la fracción orgánica, debido a su elevada electronegatividad (Johnson *et al.*, 1982; Friedland y Johnson, 1985; Tyler *et al.*, 2005). Sauvé *et al.* (2000) atribuyen este secuestro de Pb en la superficie del suelo a procesos de adsorción de esfera interna y externa.

Según Wang y Benoit (1996), el transporte del Pb en podzoles ácidos se caracteriza por una liberación relativamente lenta de Pb en la superficie del suelo, seguida de un transporte más rápido en forma coloidal y/o formas solubles hasta el horizonte B, donde es retenido. Este mecanismo de transporte de Pb no ha sido determinado de forma directa, pero muchas investigaciones demuestran que la materia orgánica, tanto en suspensión como disuelta, puede adsorber Pb y sería la responsable de su movilidad (Dorr y Munnich, 1989, 1991; Miller y Friedland, 1994; Wang y Benoit, 1997; Semlali *et al.*,

2001; Tipping *et al.*, 2003). En la medida en que el transporte de Pb está, en primera instancia, controlado por su unión a coloides orgánicos (Miller y Friedland 1994), la naturaleza y tasa de descomposición de la materia orgánica en la superficie del suelo es un factor importante en el movimiento del Pb. También su reactividad, en relación a otros adsorbentes de metales, tales como óxidos de Fe es importante para el fraccionamiento del Pb. Además otros factores pueden afectar a la tasa de transporte de Pb directa o indirectamente, como la temperatura, el pH, la deposición de N y el aporte de aniones y cationes mediante precipitación húmeda o por deposición atmosférica.

La retención de Pb en los horizontes minerales se produce al precipitar junto con la materia orgánica o ser adsorbido a fases minerales secundarias en los horizontes E/Bs/Bh (Miller y Friedland, 1994; Kaste *et al.*, 2003; Friedland *et al.*, 1992). La concentración y acumulación de Pb en los distintos horizontes variará en función del contenido en el material de partida, del aportado al sistema desde fuentes externas, de la velocidad de transporte del Pb desde la capa orgánica superficial hacia mayores profundidades (Brown, 1962; Faure, 1986) y de la capacidad de retención del suelo, dependiendo del contenido de materia orgánica y de (hidr)óxidos de Al, Fe y Mn (Ettler *et al.*, 2005b).

El uso del suelo es también un factor modificador de la tasa de transporte de Pb (Brännvall *et al.*, 2000). Un aumento de la tasa de mineralización de la materia orgánica, por ejemplo por aireación del suelo o por un incremento de temperatura, o un incendio que consuma la materia orgánica de la parte superficial del suelo, puede liberar el Pb retenido en la capa orgánica y favorecer su desplazamiento.

Este mecanismo de transporte de Pb en podzoles tiene una gran relevancia desde el punto de vista ecológico, ya que conducirá, ante una disminución en el aporte, a una limpieza de la capa orgánica superficial (Miller y Friedland, 1994; Johnson *et al.*, 1995; Wang y Benoit, 1997), retirando Pb de los centímetros superficiales del suelo (donde se desarrolla la mayor parte de la actividad biológica microbiana, animal y vegetal) y reteniéndolo con tiempos de residencia muy elevados en los horizontes minerales más profundos, con lo que se limita su liberación a las aguas.

Existe abundante literatura sobre la dinámica del Pb en podzoles y suelos podzólicos, principalmente en los países del norte de Europa, debido a que este tipo de suelos son los que predominan en estas latitudes y a la problemática ambiental provocada por el transporte de largo recorrido que convierte a la península escandinava y otros países nórdicos en diana de la contaminación por deposición atmosférica desde hace siglos (Keinonen, 1992; Puchelt *et al.*, 1993; Grousset *et al.*, 1994; Bacon *et al.*, 1996; Farmer *et al.*, 1996; Moor *et al.*, 1996; MacKenzie *et al.*, 1997; Monna *et al.*, 1997; Veron y Church, 1997; Shotyik *et al.*, 1998). En el S de Europa, diversos autores (Gutián Ojea *et al.*, 1992; Macías *et al.*, 1993; Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002, 2005; Chesworth *et al.*, 1998; Peiteado *et al.*, 2002; Kylander *et al.*, 2008) han estudiado los contenidos de metales pesados de interés ambiental y su distribución vertical en podzoles. En el hemisferio sur las investigaciones sobre distribución del Pb en los suelos son más escasas, destacando las investigaciones sobre comportamiento geoquímico y fraccionamiento de metales pesados de Guilherme *et al.*, (2006) y Ribeiro Filho *et al.*, (1999).

### **2.1.2 El plomo como trazador de contaminación: composición isotópica.**

El conocimiento de la procedencia del Pb de un sistema edáfico es el primer paso para identificar procesos de contaminación y riesgos ecológicos. En los suelos, el plomo puede encontrarse tanto en fases primarias (en los minerales del material de partida) como secundarias (orgánicas o inorgánicas dependiendo de las condiciones de edafogénesis). Puede también provenir de aportes externos, mediante deposición atmosférica, descomposición de la hojarasca o incluso aporte desde las aguas freáticas en algunos casos. Tradicionalmente, las técnicas más utilizadas para trazar la procedencia de los metales se basaron en el estudio de las concentraciones y su evaluación estadística (por ejemplo, por análisis de componentes principales), y el uso de relaciones entre los distintos elementos, mediante factores de enriquecimiento (Bollhofer y Rosman, 2000). Sin embargo, este enfoque puede ser equivoco, porque elementos diferentes pueden tener diferentes procesos de fraccionamiento físico-químico y por lo tanto sus abundancias relativas pueden cambiar significativamente durante los procesos de dispersión y durante la edafogénesis (Bollhofer y Rosman, 2000). El uso de procedimientos de extracción química es otra de las aproximaciones a menudo utilizadas en los estudios de contaminación, pero no permiten una evaluación de la procedencia del Pb, ni de la intensidad de la deposición de contaminantes, por que las concentraciones de fondo son muy heterogéneas a consecuencia de los procesos naturales (Helland *et al.*, 2002).

Las proporciones entre los isótopos estables de Pb pueden proporcionar información sobre su procedencia y la de otros elementos sulfófilos. Por este motivo, en los últimos tiempos se ha generalizado el estudio de la composición isotópica del Pb como una herramienta, complementaria al estudio de las concentraciones, para la determinación de las fuentes y para la observación directa de la distribución y comportamiento en los suelos del Pb de deposición atmosférica.

El Pb está presente en el ambiente en forma de cuatro isótopos estables:  $^{208}\text{Pb}$  (52.4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) y  $^{204}\text{Pb}$  (1.4 %) y 27 isótopos radioactivos cuyos períodos de semidesintegración ( $t_{1/2}$ ) oscilan entre los 45 milisegundos ( $^{181}\text{Pb}$ ) y los  $1.53 \times 10^7$  años ( $^{205}\text{Pb}$ ) (Faure, 1986). Los isótopos radioactivos  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=22$  años),  $^{212}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=10$  h) y  $^{214}\text{Pb}$  ( $t_{1/2}=26.8$  min) son frecuentemente utilizados como trazadores (e.g., Narbutt y Bilewicz, 1998; Sanchez-Cabeza *et al.*, 2007). Además,  $^{210}\text{Pb}$  ha sido ampliamente usado para la datación precisa de los últimos 150 años en sedimentos y depósitos turbosos (Appleby y Oldfield, 1978, Vile *et al.*, 2000; Shotyk *et al.*, 1996). El  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$  son isótopos radiogénicos estables, producto del decaimiento del  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  y  $^{232}\text{Th}$ , respectivamente, mientras que  $^{204}\text{Pb}$  es no radiogénico y el único isótopo estable primordial con una abundancia constante en la corteza terrestre a lo largo del tiempo (Long, 1999; Faure, 1986). La abundancia de cada isótopo en una muestra, por lo tanto, depende estrictamente de la concentración previa de Pb, U y Th y de los tiempos de decaimiento, es decir, la vida media de los isótopos de partida. La composición isotópica del Pb se expresa frecuentemente en función de las relaciones entre sus isótopos estables:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . La normalización a  $^{204}\text{Pb}$  es la que provee una mayor diferenciación entre la composición isotópica de distintos reservorios. Sin embargo la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  es la más utilizada debido a que se puede determinar analíticamente con precisión y las abundancias de estos isótopos son relativamente altas. Debido a que el  $^{235}\text{U}$  tiene un tiempo medio de vida considerablemente menor que el  $^{238}\text{U}$  ( $7.0 \times 10^8$  y  $4.5 \times 10^9$  años, respectivamente), con el tiempo se ha producido el decaimiento de una mayor fracción del primero que del segundo (Erel *et al.*, 2001), dando lugar a una relación  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  de 1/138 en la actualidad. Así, durante los últimos 1000 millones de años, la cantidad de  $^{207}\text{Pb}$  ha cambiado muy poco comparada con la de  $^{206}\text{Pb}$ , porque la mayoría del  $^{235}\text{U}$  ya ha decaído, mientras que el  $^{238}\text{U}$  presenta todavía una gran abundancia. Como resultado de esto, la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  puede ser utilizada en lugar de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en muestras que tienen baja cantidad de  $^{204}\text{Pb}$  en las que la relación  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  es difícil de medir.

A diferencia de la mayoría de los metales pesados, el Pb de los suelos puede ser originado tanto por procesos naturales como antrópicos. La detección de Pb de contaminación (es decir, alóctono) en un sistema edáfico se basa en la existencia de diferencias significativas en la composición isotópica entre el que procede de la alteración del material de partida y el de los contaminantes. En general, la composición isotópica del Pb en suelos no contaminados es más radiogénica ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 18.5\text{-}19.5$ ; Hansmann y Koppel, 2000) que la de suelos contaminados, debido a que el Pb que contienen es derivado de la meteorización del material de partida y la composición isotópica está principalmente influenciada por el decaimiento del  $^{238}\text{U}$  a  $^{206}\text{Pb}$ . La composición isotópica de las menas de Pb (con mayores relaciones Pb/U) refleja una composición menos radiogénica ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} \sim 16.0\text{-}18.5$ ; Hansmann y Koppel, 2000). Los minerales de Pb de formación más temprana están generalmente caracterizados por una baja relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (1.06-1.10), mientras que los más recientes contienen más plomo originado por el decaimiento del U y del Th, y reflejan mayores relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $>1.18$ ) (Farmer *et al.*, 2000; Bacon, 2002). Como consecuencia de estas diferencias, una adición de Pb alóctono a un sistema natural modificará las relaciones isotópicas dependiendo de la proporción que representa el Pb de deposición y de la señal isotópica característica de la fuente. Los diagramas de tres isótopos (por ejemplo  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs.  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) y las gráficas de relaciones isotópicas frente a concentración constituyen herramientas frecuentemente utilizadas para la identificación de las distintas fuentes de Pb. Estas herramientas permiten reconocer con mayor precisión las fuentes en cada muestra (Bacon y Dinev, 2005; Monna *et al.*, 2000; Ettler *et al.*, 2004). La contribución de cada fuente (natural y/o antrópica) al total del Pb de una muestra puede ser calculada en los casos en que todas las fuentes potenciales estén bien caracterizadas y tengan relaciones isotópicas específicas. Se han propuesto distintos modelos para estimar la contribución relativa de cada una de las fuentes (e.g., Monna *et al.*, 1997; 2000a; Semlali *et al.*, 2004). El más comúnmente utilizado es el modelo de mezcla simple, que permite calcular la contribución aproximada de dos miembros finales (p. ej. Pb natural vs. Pb de contaminación) (Monna *et al.*, 1997; Emmanuel y Erel, 2002; Ettler *et al.*, 2004; Hou *et al.*, 2006).

Las relaciones cuantitativas entre los isótopos estables han sido empleadas en gran cantidad de estudios para identificar contaminación (Keinonen, 1992; Puchelt *et al.*, 1993; Bacon *et al.*, 1996; Farmer *et al.*, 1996; Monna *et al.*, 1997; Veron y Church, 1997; Camarero *et al.*, 1998; Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002; Shotyk *et al.*, 1998; Bindler *et al.*, 1999; Renberg *et al.*, 2001; Brännvall *et al.*, 2001; Steinnes *et al.*, 2005; Klaminder *et al.*, 2006; Kylander *et al.*, 2006). También han sido ampliamente utilizadas para trazar la migración en profundidad del Pb de contaminación a través del suelo. (Puchelt *et al.*, 1993; Erel *et al.*, 1990; Ettler *et al.*, 2004, 2005b; Kylander *et al.*, 2008). Erel *et al.*, (1998) estimaron que la migración de Pb derivado de las gasolinas es de alrededor de 0.5 cm por año. Renberg *et al.*, (2000), Bindler *et al.*, (1999) y Klaminder *et al.*, (2006) calcularon que el Pb depositado durante los últimos 4000 años ha penetrado hasta 60 cm en podzoles de Suecia. Otros estudios relevantes sobre la distribución del Pb de contaminación utilizando la composición isotópica han sido dirigidos hacia la determinación de la fecha de inicio de la contaminación por Pb, y la reconstrucción de la historia de la

deposición atmosférica (Martínez-Cortizas *et al.*, 2002; Kylander *et al.*, 2005). Según estas investigaciones, en Europa la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  del Pb de contaminación preindustrial, que incluye el Pb de las explotaciones mineras Greco-Romanas y Medievales en Europa, y el carbón, es de 1.16-1.19 (Martínez Cortizas *et al.*, 2002; Kylander *et al.*, 2005). El Pb de la contaminación actual, procedente de procesos industriales y gasolinas tiene una relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.15 (Hopper *et al.*, 1991; Rosman *et al.*, 1998).

En el Hemisferio Sur los estudios sobre composición isotópica del Pb son menos abundantes, quizás debido a que aproximadamente el 85% de las emisiones industriales globales han sido introducidas a la atmósfera en el Hemisferio Norte (Schaule y Patterson, 1981; Pacyna y Graedel, 1995). El tiempo medio de intercambio inter-hemisferios es aproximadamente un año (Junge, 1974; Levin y Hessheimer, 1996), y dado que el tiempo medio de residencia en la atmósfera es de unas dos semanas (Settle y Patterson, 1991), se considera que las emisiones del Hemisferio Norte no tienen influencia en la composición isotópica del Hemisferio Sur. Se han llevado a cabo investigaciones en hielos Antárticos, abarcando el período 1840-1990, que muestran evidencias de contaminación por Pb desde 1880 (Rosman *et al.*, 1994). A partir de 1890 la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  disminuyó de forma significativa, probablemente debido a la contribución de la minería, metalurgia y combustión de carbón en Australia, o al tráfico marítimo. Los valores de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  durante los años cuarenta y cincuenta del pasado siglo (1.145-1.200) sugieren una disminución de las emisiones en esta zona, probablemente ligada a un descenso en el tráfico marítimo debido a la apertura del canal de Panamá. En los años ochenta, el Pb detectado es menos radiogénico, como consecuencia del uso de gasolinas con Pb en el Hemisferio Sur, combinado con el incremento de la minería. En Brasil, los estudios de isótopos de Pb son escasos y han tenido como objeto la contaminación a escala local en zonas urbanas o próximas a focos de emisión importantes (Aily, 2001). No obstante, existen algunos estudios reseñables que emplean la señal isotópica de los aerosoles en Brasil, Argentina y Chile (Bollhofer y Rosman 2000), y comparan la variación isotópica de la atmósfera en los dos hemisferios (Bollhofer y Rosman, 2000; 2002). Más recientemente, se han llevado a cabo investigaciones usando isótopos en depósitos sedimentarios holocenos (Rio de Janeiro-Brasil, Geraldés *et al.*, 2006).

La composición isotópica también se ha venido utilizando en estudios sobre fraccionamiento y especiación de Pb. Por ejemplo, Teutsch *et al.*, (2001) encontraron que la mayor parte del Pb de contaminación en suelos de los márgenes de carreteras en Israel se asocia principalmente a carbonatos y óxidos de Fe. Emmanuel y Erel (2002) utilizaron distintas extracciones secuenciales para el análisis de la composición isotópica de distintas fracciones de suelo, y observaron que el Pb de contaminación se encuentra unido principalmente a materia orgánica, mientras que el Pb propio del suelo (geogénico) se halla sobre todo en silicatos. Otras aproximaciones son las que utilizan relaciones isotópicas para caracterizar las fracciones químicas más fácilmente extraíbles, por ejemplo mediante EDTA (Komárek *et al.*, 2006),  $\text{HNO}_3$  (Hansmann y Köppel, 2000; Teutsch *et al.*, 2001; Kylander *et al.*, 2008), HCl (Hou *et al.*, 2006), etc.

### 2.1.3 Objetivos

El objetivo de este capítulo es caracterizar la dinámica del Pb en podzoles de tres localizaciones con diferentes condiciones edafogenéticas: boreales en el N de Europa (Umeå, Suecia), templadas en el S de Europa (Galicia, España) y tropicales en Sudamérica (Sao Paulo, Brasil), usando los siete podzoles muestreados con alta resolución descritos en el Capítulo 1. Mediante el análisis de las correlaciones entre la concentración e inventarios de Pb en estos suelos, las distintas fracciones de Fe y Al caracterizadas en el Capítulo 1, trataremos de reconocer los compuestos a los que se asocia el Pb (tanto geogénico como de contaminación) y cuáles son los mecanismos de transporte y acumulación durante el proceso de podzolización. Un segundo objetivo es averiguar la intensidad de la contaminación en cada una de las tres áreas y hasta dónde ha penetrado el Pb de contaminación, en relación a los riesgos ecológicos potenciales. Para esto se analizarán la composición isotópica del Pb en los siete suelos, tratando de establecer hasta qué profundidad ha sido transportado el Pb procedente de la deposición atmosférica y mediante qué mecanismos y en qué horizontes es retenido, valiéndonos de la diferente señal isotópica del Pb geogénico (presente en los minerales del suelo) y el de contaminación. Por último se tratará de utilizar el Pb procedente de deposición atmosférica para determinar la aptitud de este metal como trazador del proceso de transporte de metales y materia orgánica, es decir, de la podzolización, en estos tres ambientes.

## 2.2 MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.2.1 Características generales de los suelos estudiados

La localización y condiciones genéticas de los siete suelos estudiados, así como sus principales rasgos morfológicos y propiedades químicas se describen con detalle en el capítulo 1.

### 2.2.2 Análisis químico

Previo a su análisis, las muestras de suelo fueron secadas al aire y tamizadas por una malla de 2 mm. Los procedimientos analíticos utilizados en la caracterización química general, en el fraccionamiento de Al, Fe y Si y en el análisis de la composición molecular de la materia orgánica se detallan en el Capítulo 1 del presente documento.

El contenido de Pb total de las muestras ( $Pb_{XRF}$ ), así como el de Fe y Zr, se determinó en submuestras molidas en un mortero de ágata (<0.05 mm) y homogeneizadas, mediante espectrometría de fluorescencia de dispersión de rayos X (EDXRF). El Si y Al totales fueron determinados mediante espectrometría de fluorescencia de dispersión de rayos X (EDXRF) bajo condiciones de vacío. Los límites de detección de esta técnica para los elementos que se analizan son 1 mg  $kg^{-1}$  para el Pb, 0.5 mg  $kg^{-1}$  para el Zr, 0.01 mg  $kg^{-1}$  para el Fe, 0.1% para el Al y el Si. Las medidas se realizaron en la RIAIDT- Universidad de Santiago de Compostela. Esta metodología se describe más detalladamente en el Capítulo 1, y su aplicación en el análisis de elementos está descrita y discutida en Cheburkin y Shotyk (1996) y Weiss *et al.*, (1998).

La composición elemental de la muestra calcinada ( $Pb_{cenizas}$ ,  $Fe_{cenizas}$ ,  $Zr_{cenizas}$ ,  $Si_{cenizas}$  y  $Al_{cenizas}$ ) se determinó mediante EDXRF tras secar las muestras hasta peso constante (16 horas a 105°C) y quemarlas en un horno mufla a 550° durante 6 horas, con el propósito de eliminar la materia orgánica de las muestras.

### 2.2.3 Composición isotópica

Se llevó a cabo la determinación de la concentración y composición isotópica del Pb en 115 muestras de las 170 descritas en el Capítulo 1, mediante ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN 6100), en el Department of Ecology and Environmental Science de la Universidad de Umea (Suecia), tras digestión ácida ( $HNO_3 + HClO_4$ , 10:1 durante 2-5 horas a  $T > 130^\circ C$  en recipientes de teflón) de 0,1-1 g secos a 90°C hasta peso constante. Las concentraciones de Pb se verificaron utilizando los estándares multielementales certificados SPEX ICPMS-2 (SPEX CertiPrep Certified Reference materials) con una calibración de 10 puntos en un rango de 0.5-75  $\mu g\ Kg^{-1}$ . El Pb detectado mediante este procedimiento se denota como  $Pb_{ICP}$ .

Los valores obtenidos son menores que las concentraciones obtenidas mediante XRF (exceptuando los horizontes O). La medida de la concentración de Pb mediante ICP-MS se realiza tras una digestión ácida que no libera Pb de las fracciones minerales más resistentes. Por lo tanto, el Pb que medimos mediante este procedimiento es el actualmente disponible para los procesos biogeoquímicos, y el que se encuentra todavía en los minerales pero, debido a la alterabilidad de éstos, puede ser liberado con relativa facilidad mediante la acción de la meteorización, y tener importancia desde una perspectiva ecológica y toxicológica. En cambio, mediante XRF se mide la cantidad de Pb total de la muestra, incluyendo el Pb contenido en los minerales del material de partida que no han sido meteorizados. Por este motivo, en la discusión de resultados acerca de la movilidad del Pb en la podzolización y sobre el Pb de contaminación, utilizaremos los datos obtenidos mediante ICP-MS. En los cálculos de factores de enriquecimiento utilizamos los resultados de las medidas en XRF, de tal forma que se tiene en cuenta la totalidad del Pb del suelo, incluido el de los minerales primarios. La correlación entre ambas técnicas es muy elevada ( $r^2=0.80$ ), siendo el Pb determinado por XRF alrededor de un 22% mayor que el determinado por ICPMS.

La espectrometría de masas, con plasma de acoplamiento inductivo como fuente de ionización (ICP-MS), se utiliza en los estudios de isótopos de Pb, y permite una preparación y manejo sencillo de las muestras, y una introducción rápida y simple de la sustancia a analizar en el espectrómetro, lo que resulta en una rápida obtención de resultados (Montaser, 1998). Cada una de las masas que llega al detector es analizada para determinar su abundancia en la muestra. La exactitud y precisión de los análisis con ICP-MS son 0.1-0.5% (Becker y Dietze, 2000) menores que con otras técnicas analíticas (TIMS) (Quérel *et al.*, 1997; Montaser, 1998). Esta limitación de ICP-MS es debida a la naturaleza inestable de la fuente de ionización y los parámetros de análisis. Otro inconveniente es que las masas no se detectan de forma simultánea; lo que provoca una baja precisión. Por lo tanto, es necesaria la introducción de métodos de corrección de la precisión de las medidas. Los métodos

para corregir el comportamiento de las masas individuales en un haz de iones para ICP-MS han sido descritos por diversos autores (Woodhead *et al.*, 1995; Thirlwall, 2000; 2001; Xie y Kerrich, 2002; Reuer *et al.*, 2003; Baker *et al.*, 2004; Weiss *et al.*, 2004). No existe un método definitivo, pero la corrección mediante el uso del material de referencia NIST 981 (Common Lead Isotopic Standard) podría ser directamente aplicable a cualquier método de análisis de isótopos (Monna *et al.*, 1998). Para aplicaciones específicas podrían utilizarse otros estándares de isótopos de Pb (NIST 982 Equal-Atom Lead Isotopic Standard; NIST 983 - Radiogenic Lead Isotopic Standard). Otra forma de corrección comúnmente usada para las medidas de isótopos mediante ICP-MS se basa en la determinación de la relación  $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$  (NIST 997 - Isotopic Standard for Thallium) y el posterior cálculo del factor de discriminación de masas (Woodhead *et al.*, 1995; Thirlwall, 2000; Xie y Kerrich, 2002; Reuer *et al.*, 2003). Monna *et al.*, (1998) recomiendan una corrección basada en la medida de un patrón de composición isotópica conocida (por ejemplo NIST 981) cada 4 o 5 muestras y la corrección de la relación isotópica por extrapolación.

En este estudio, los contenidos de los isótopos  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  y  $^{207}\text{Pb}$  fueron determinados utilizando tiempos de permanencia de 50 ms y corregidos empíricamente mediante series de análisis del material de referencia NIST SRM 981 (fraccionamiento constante 0.1-0.4% por unidad de masa atómica). Los análisis de Pb fueron verificados mediante la inclusión de dos materiales de referencia certificados (NIST 1571 e IAEA SL-1) y un material de referencia interno. El error analítico es menor del 10% en la concentración de Pb y menor del 0.5% para la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

#### 2.2.4 Cálculo de la cantidad de Pb de contaminación

La cantidad de Pb de contaminación se calculó aplicando el modelo de mezcla simple, que permite estimar la contribución aproximada de dos miembros finales (Pb natural vs. Pb de contaminación) (Monna *et al.*, 1997; Emmanuel y Erel, 2002; Ettler *et al.*, 2004; Hou *et al.*, 2006):

$$[\text{Pb}_{\text{cont}}] = \frac{^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{muestra}} - ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{natural}}}{^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{cont}} - ^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}_{\text{natural}}} \times [\text{Pb}_{\text{muestra}}] \quad (\text{Ec. 1})$$

donde  $\text{Pb}_{\text{cont}}$  es la concentración de Pb procedente de contaminación;  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{muestra}}$  es la composición isotópica del Pb en la muestra;  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{cont}}$  es la composición isotópica del Pb de contaminación;  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{natural}}$  es la composición isotópica del Pb de los minerales del suelo, media de las muestras del horizonte C de cada suelo, en las que la composición isotópica es lo suficientemente homogénea. Para el cálculo utilizamos la composición isotópica del Pb de contaminación estimada por Brännvall *et al.*, (2001) ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.155$ ) en base a que: (i) alrededor del 50% del inventario total de Pb de contaminación fue introducida en el suelo antes de 1800 AD (Renberg *et al.*, 1994), (ii) el Pb de contaminación preindustrial (romano y medieval) tiene una relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.17 (Brännvall *et al.*, 2001), y (iii) la contaminación del s.XX tiene una relación media de 1.15 según estudios en turberas ombrotóricas (Bindler *et al.*, 1999) y aerosoles atmosféricos muestreados en 1980 (Hopper *et al.*, 1991). El valor obtenido (1.155) es una aproximación, debido a que la relación isotópica del Pb fue variable a lo largo del tiempo, por lo que es posible que sea una estimación algo sesgada hacia una relación más baja de la real, a causa de la influencia reciente de los alquiles de Pb, que en Europa tienen una relación  $<1.10$  (Hopper *et al.*, 1991; Keinonen, 1992; Sugden *et al.*, 1993; Monna *et al.*, 1997). Sin embargo, dado que el valor del material de partida es tan elevado, valores medios entre 1.14 y 1.17 tienen una influencia pequeña en el cálculo y no modifican significativamente los resultados.

Adicionalmente se trató de estimar la relación isotópica media del Pb de las fuentes mayoritarias, teniendo en cuenta las variaciones de pendiente de las curvas de composición isotópica, mediante la fórmula introducida por Monna *et al.*, (2000):

$$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{m}} = \frac{\text{Pb}_A \text{Pb}_B [(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_B - (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_A]}{\text{Pb}_m (\text{Pb}_A - \text{Pb}_B)} + \frac{\text{Pb}_A (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_A - \text{Pb}_B (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_B}{\text{Pb}_A - \text{Pb}_B} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_A$ ,  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_B$  son las composiciones isotópicas de los dos miembros finales (A, B);  $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{m}}$  es el resultado del valor tras la mezcla;  $\text{Pb}_A$ ,  $\text{Pb}_B$  son las concentraciones de Pb en los dos miembros finales (A, B) y  $\text{Pb}_m$  la concentración en la mezcla. Estos valores estimados de las fuentes principales, fueron utilizados para realizar una estimación de las aportaciones de cada fuente, aplicando el modelo de mezcla simple descrito a los tramos de profundidad

en los que se detectaron diferencias significativas de la pendiente de la curva de variación vertical.

### 2.2.5 Acumulación y factores de enriquecimiento

La acumulación (es decir, la cantidad acumulada por unidad de volumen,  $\text{g dm}^{-3}$ ) y los inventarios de Pb (la cantidad acumulada por unidad de superficie,  $\text{g m}^{-2}$ ) se calcularon a partir de las concentraciones totales de Pb, usando las densidades medidas para cada suelo. Para averiguar en qué muestras se está produciendo un aporte neto de Pb en relación a la composición del material de partida se calculan factores de enriquecimiento. Esto nos permite identificar los procesos que afectan al movimiento y acumulación del Pb, dado que la (virtualmente) única entrada de Pb al suelo es desde la superficie. Los factores de enriquecimiento (EF) fueron calculados normalizando la relación Pb/Zr de cada muestra a la relación Pb/Zr media de muestras seleccionadas para cada localización, utilizando la siguiente ecuación:

$$EF = (Pb/Zr_{\text{muestra}}) / (Pb/Zr_{\text{fondo}}) \quad (\text{Ec. 3})$$

Para asignar los valores de fondo de cada sitio, se utilizaron las muestras del horizonte C de SVT-I ( $n=8$ ) y las muestras de los horizontes B/C y C ( $n=5$ ) de ambos perfiles ACB para los suelos de las zonas boreal y templada. Se seleccionaron estas muestras para definir el valor de fondo por que presentan una relación relativamente constante, corresponden a una parte del suelo no afectada por el proceso de podzolización, por lo que el Pb de contaminación no debe haber llegado hasta esta profundidad, y es razonable asumir que no existen aportes por otras vías que no sea la deposición atmosférica. En el caso de los suelos tropicales, se utilizó la media de los valores obtenidos para las muestras del horizonte C del suelo IC21, debido a que, a pesar de que el origen hidromórfico de los tres suelos nos impide asegurar que no existe aporte en profundidad, tampoco disponemos de datos sobre concentraciones de Pb para los sedimentos sobre los que se desarrollan. Se utilizó el Zr para la normalización ya que se considera un elemento litogénico conservativo en este tipo de ambientes: es muy poco soluble, inmóvil y hospedado en minerales resistentes a la alteración, además, no tiene utilidad biológica conocida y no tiene fuentes antrópicas significativas..





## 2.3 RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 2.3.1 Distribución del Pb en los suelos estudiados

#### PODZOLES DE ZONA BOREAL

Las concentraciones de Pb lábil ( $Pb_{ICP}$ ) son un  $51.1\% \pm 12.2$  de las de plomo total ( $Pb_{XRF}$ ) en los horizontes minerales, por lo tanto, aproximadamente la mitad del plomo total se encontraría en formas no disponibles. No obstante, la variación con la profundidad del Pb medido con ambas técnicas está correlacionada ( $r^2=0.64$ ).

Las concentraciones de  $Pb_{ICP}$  del horizonte O son las más altas observadas, con valores de  $5.6\text{--}51 \text{ mg kg}^{-1}$  (mayores a las detectadas mediante XRF, lo que puede ser debido a la heterogeneidad de las muestras, o a la menor sensibilidad de esta técnica con respecto a ICP). Los valores máximos se dan, en los dos suelos, a 6 cm de profundidad, que en el suelo SVT-I corresponde a la muestra más profunda del horizonte superficial, mientras que en SVT-II corresponde a la parte intermedia. A partir de esta profundidad, las concentraciones disminuyen hasta concentraciones de  $6.9\text{--}9.8 \text{ mg kg}^{-1}$  en los horizontes E y repuntan levemente en las muestras superiores del horizonte spódico de SVT-I ( $11.3 \text{ mg kg}^{-1}$  a 18 cm de profundidad) y la parte inferior del E en SVT-II ( $9.8 \text{ mg kg}^{-1}$  a 28 cm de profundidad). Las concentraciones más bajas se dan en la base de ambos suelos ( $3.4\text{--}4.7 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Estos valores son similares a los obtenidos por otros autores para suelos del norte de Suecia (Brännvall *et al.*, 2001; Klaminder *et al.*, 2006). Los valores de concentración de  $Pb_{XRF}$  muestran también una tendencia a disminuir con la profundidad, pero en éstos no se aprecia incremento en el horizonte spódico.

En la figura 2.1 se representa la variación vertical de las concentraciones de  $Pb_{ICP}$  y  $Pb_{XRF}$  y las acumulaciones de  $Pb_{ICP}$  en estos suelos. La menor acumulación por unidad de volumen se da en los horizontes O ( $0.2\text{--}7.6 \text{ g dm}^{-3}$ ) a pesar de tener las mayores concentraciones, debido a su muy baja densidad. Los valores más altos de acumulación se dan en el horizonte spódico de SVT-I ( $8.4\text{--}11.9 \text{ g dm}^{-3}$ ) y en la parte más profunda del E en SVT-II, con valores de  $8.9\text{--}12.7 \text{ g dm}^{-3}$ , disminuyendo ligeramente con la profundidad hasta los valores mínimos en los horizontes B/C y C ( $4.7\text{--}7.6 \text{ g dm}^{-3}$ ).

El inventario de Pb por horizontes es, en general, menor en SVT-I que en SVT-II. Los valores más bajos se dan en los horizontes O ( $1.0 \text{ g m}^{-2}$  en SVT-I y  $2.1 \text{ g m}^{-2}$  en SVT-II) y aumentan en los E ( $13.9$  y  $30.8 \text{ g m}^{-2}$  en SVT-I y II respectivamente) y en los spódicos, ( $38.7 \text{ g m}^{-2}$  en SVT-I y  $45.9 \text{ g m}^{-2}$  en SVT-II). En el horizonte C, el inventario es mayor en SVT-I ( $63.9 \text{ g m}^{-2}$ ) que en SVT-II ( $41.7 \text{ g m}^{-2}$ ), pero hay que tener en

cuenta que en el primero se está considerando un mayor espesor (50 cm, frente a 30 cm de SVT-II).

Los factores de enriquecimiento de plomo (EF) con respecto al Zr se muestran en la figura 2.2. Las concentraciones de fondo son  $[Pb_{XRF}] = 12.6 \pm 1.7 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $[Zr] = 198.2 \pm 12.4 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n=5$ ), lo que supone una relación de referencia  $Pb/Zr = 0.064$ . Estos valores son comparables a los calculados para la corteza continental por Wedephol (1995). Los EF varían en un rango entre  $0.56\text{--}1.65$ , con valores por debajo de la unidad, es decir, empobrecimientos en las muestras correspondientes a los horizontes E y enriquecimientos en los horizontes spódicos, aunque la variación en profundidad es bastante errática. En los horizontes O los valores de EF son

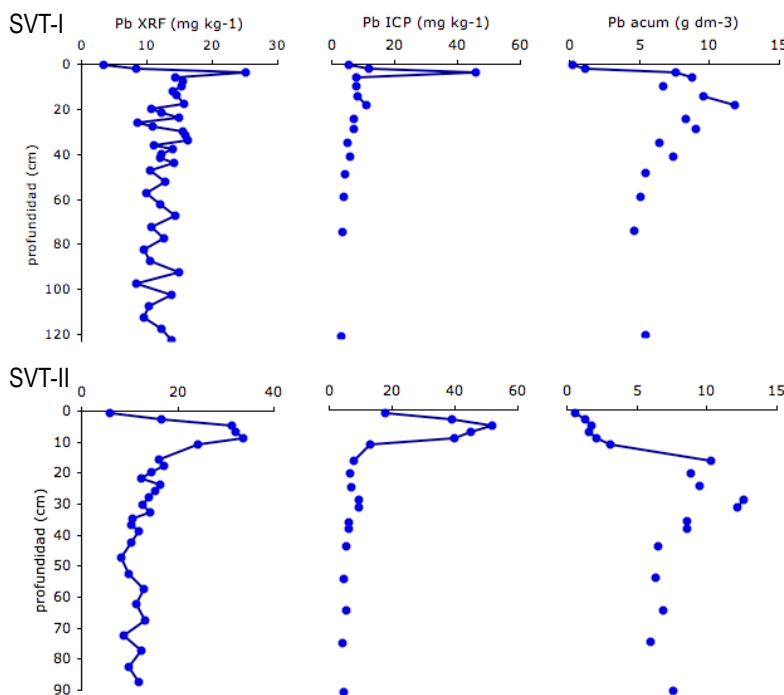


Figura 2.1. Variación con la profundidad de la concentración Pb total ( $Pb_{XRF}$  en  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb extraíble en ácido ( $Pb_{ICP}$  en  $\text{mg kg}^{-1}$ ), y Pb acumulado ( $Pb_{acum}$  en  $\text{g dm}^{-3}$ ) de los suelos SVT-I y SVT-II.

muy altos, pero no se consideran significativos debido a su naturaleza orgánica, que provoca que apenas contengan Zr con respecto al valor de referencia. Resultados similares fueron encontrados por otros autores en podzoles boreales (Tyler, 2004a; Brännvall, 2001; Klaminder, 2006). Estos datos de concentración, acumulación y enriquecimiento son coherentes con el transporte de metales mediante la podzolización. Las bajas temperaturas de la zona boreal ralentizan la descomposición de la hojarasca (Kaste *et al.*, 2006; Schroth *et al.*, 2008) con lo que se prolonga el tiempo de retención del Pb en esta parte superficial del suelo, lo que justifica las concentraciones elevadas. La concentración máxima de Pb en los horizontes O de ambos suelos se da a la misma profundidad (6 cm), en respuesta, probablemente, a un período de mayor aporte de Pb por deposición atmosférica, seguido de una disminución en el mismo, como se discutirá más adelante. El transporte vertical del Pb depositado en este período habría alcanzado la misma profundidad en los dos suelos, lo que indica que la capacidad de retención de Pb por la materia orgánica de los horizontes O de ambos suelos es similar. Sin embargo, el espesor del horizonte O de SVT-I es menor que el de SVT-II, con lo que el Pb de este evento de aporte máximo ya habría llegado a la parte más profunda del horizonte O en SVT-I, mientras que en SVT-II se encontraría en las muestras intermedias. Por lo tanto, la liberación de Pb hacia el horizonte mineral subyacente podría ser más rápida en SVT-I que en SVT-II (Kaste *et al.*, 2006).

Los complejos organometálicos móviles con Pb complejado, producidos en el horizonte O, alcanzan, por tanto, los horizontes minerales. Según los mecanismos de transporte y acumulación en la podzolización de estos suelos discutidos en el capítulo 1, los compuestos organometálicos son fácilmente mineralizados durante su migración vertical y el Fe y Al liberados precipitan en forma de oxihidróxidos. Por lo tanto, la hipótesis de partida es que la retención de compuestos en el horizonte E está relacionada con la adsorción a estas superficies minerales secundarias. En el suelo SVT-I las concentraciones de  $Pb_{ICP}$  están fuertemente correlacionadas con la cantidad de compuestos inorgánicos de bajo grado de orden de Fe (Fea, calculados mediante la diferencia del Fe extraído con oxalato amónico y el Fe extraído en pirofosfato-Na;  $r^2=0.92$ ), lo que sugiere que la inmovilización del Pb transportado se produce mediante adsorción a los (hidr)óxidos no cristalinos de Fe. La capacidad de adsorción de Pb de los compuestos minerales amorfos de Fe ha sido comprobada en diversas investigaciones (Miller y Friedland, 1994; Sauve *et al.*, 2000; Friedland *et al.*, 1992; Trivedi *et al.*, 2003; Jackson *et al.*, 2005; Kaste *et al.*, 2006). Kaste *et al.* (2003) encontraron evidencias de que una parte significativa del Pb puede estar en la fracción mineral reducible, y que este proceso puede estar asociado a la descomposición de la materia orgánica. En el suelo SVT-II no se encuentra correlación entre el  $Pb_{ICP}$  y los compuestos de Fe, probablemente debido a que en él la dinámica del Fe está modificada por la saturación de agua que se da estacionalmente.

La concentración de  $Pb_{ICP}$  está, por otra parte, correlacionada con la cantidad de Al que forma compuestos amorfos en los horizontes Bs, Bw y B/C (Ala,  $r^2=0.70$ ), lo que indica que este tipo de compuestos también deben tener un efecto en el secuestro de Pb en los horizontes iluviales. Wada (1989) y Alloway (1990) observaron que los sitios de adsorción en alofanas e imogolitas y oxihidróxidos amorfos de Al tienen alta afinidad por los metales pesados. Denaix *et al.*, (1999), estudiaron la afinidad del Pb por los aluminosilicatos amorfos y sus precursores y encontraron que estos materiales son adsorbentes de  $Pb^{2+}$ , incluso cuando la carga global del aluminosilicato es positiva. Por lo tanto, en los suelos SVT, los aluminosilicatos amorfos o paracristalinos pueden tener influencia en el movimiento de los cationes de Pb, en competencia con la materia orgánica y los compuestos de Fe.

Las concentraciones y enriquecimiento en  $Pb_{XRF}$  en la muestra calcinada ( $Pb_{cenizas}$ ,  $EF_{cenizas}$ ), mostradas en la figura 2.2, también apoyan esta unión preferente del Pb a los compuestos inorgánicos. En ambos suelos las concentraciones son más altas que las de muestra total ( $11.5 \pm 2.3 \text{ mg kg}^{-1}$  de aumento promedio), probablemente debido al efecto de concentración que provoca la pérdida de materia orgánica de la muestra, y presentan una variación con la profundidad similar a la de la

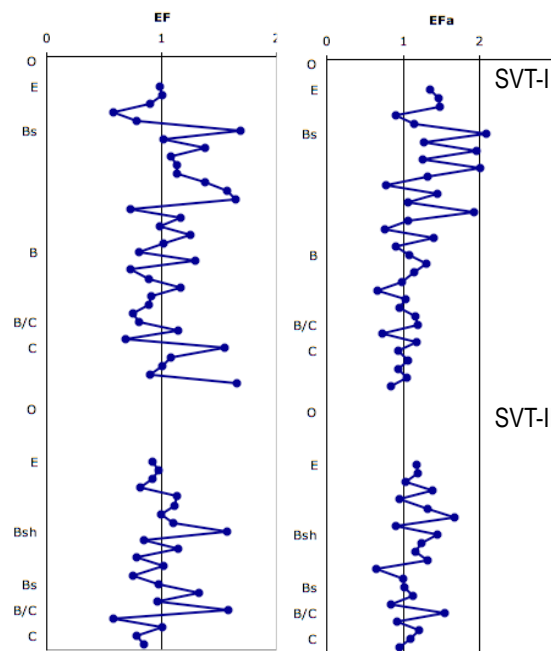


Figura 2.2. Variación con la profundidad de los factores de enriquecimiento de Pb total con respecto al contenido de Zr en las muestras de SVT-I y SVT-II (EF) y tras calcinación a 550°C (EFa).

muestra total, con una disminución progresiva en el contenido de Pb por debajo del horizonte O hasta los horizontes spódicos, aunque no tienen relación estadística significativa. Además, las muestras calcinadas están más enriquecidas en Pb que las muestras sin calcar, con factores de enriquecimiento con relación al Zr mayores (incremento medio de  $0.39 \pm 0.21$ ). Por lo tanto, la pérdida de materia orgánica provocó un aumento en el contenido de Pb con respecto al Zr, lo que indica, o bien que el Pb en estos suelos no se encuentra asociado a materia orgánica, o que, aunque parte del Pb en estos suelos está asociado a materia orgánica, éste permanece en las cenizas tras la combustión. En este último caso, al menos una parte del Pb de los compuestos orgánicos debería haber sido volatilizado durante la combustión, dado que a partir de una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  se produce volatilización de Pb de compuestos orgánicos (Verhulst y Buekens, 1996).

El secuestro de Pb por las fases inorgánicas inmóviles de Fe y Al en los horizontes E, produce, previsiblemente, una disminución de la tasa de transporte y de la acumulación en los spódicos (Emmanuel y Erel, 2002). Las concentraciones máximas de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  de los horizontes minerales se encuentran en el horizonte spódico en SVT-I y en la parte más profunda del horizonte E en SVT-II, aunque la profundidad es mayor en este último. Esto puede deberse a que el horizonte E de SVT-II tiene mayor espesor, con lo que los aportes de Pb desde la superficie no han alcanzado todavía el horizonte spódico, en el que la retención de Pb se prolonga en el tiempo. Puede ser también a consecuencia del mayor contenido en materia orgánica del spódico de SVT-II, que produce un efecto de dilución en la concentración del Pb, dado que éste se encuentra principalmente retenido en los compuestos inorgánicos.

Los resultados obtenidos, son, por lo tanto, coherentes con los mecanismos de podzolización propuestos para estos suelos en el Capítulo 1, que implican un movimiento de metales unidos a compuestos orgánicos en los horizontes superficiales, seguido de una precipitación de compuestos inorgánicos en los spódicos tras la descomposición de los complejos organometálicos. El Pb migraría asociado a la materia orgánica y, tras su descomposición, sería adsorbido a las superficies minerales (oxihidróxidos de Fe y Al, y materiales alofánicos) en los horizontes spódicos y en menor proporción en los E.

## PODZOLES DE ZONA TEMPLADA

Las concentraciones de plomo lábil ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) son, de media, un  $30.5\% \pm 18.2$  de las de plomo total ( $\text{Pb}_{\text{XRF}}$ ) en ambos suelos, y están altamente correlacionadas ( $r^2=0.87$ ). Esto quiere decir que la mayor parte del plomo se encuentra todavía en los minerales primarios. Las concentraciones de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  son bajas ( $2.3\text{--}22.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (figura 2.3) con los valores más altos en los horizontes spódicos ( $22.5 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $19.7 \text{ mg kg}^{-1}$  en ACB-I y II, respectivamente) y en los horizontes A ( $9.4\text{--}15.0 \text{ mg kg}^{-1}$  en ACB-I y  $5.2\text{--}7.2 \text{ mg kg}^{-1}$  en ACB-II) y los valores mínimos en los horizontes E ( $2.8\text{--}3.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Las diferencias en el contenido de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  en los horizontes A entre ACB-I y ACB-II coinciden con un mayor contenido en C en el horizonte superficial de ACB-I que en el de ACB-II. Además, el horizonte A de ACB-I tiene mayor espesor, lo que según Kaste *et al.*, (2006) está relacionado con la velocidad de liberación de Pb hacia el horizonte mineral subyacente. El contenido de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  del horizonte C se considera el valor de fondo del material de partida ( $10.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). En ACB-II este valor de fondo es mayor que en ACB-I, con un rango de  $13.3\text{--}18.3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

La acumulación de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  por unidad de volumen es baja en la parte superior de ambos suelos:  $7.2 \pm 3.7 \text{ g dm}^{-3}$  en las muestras de los horizontes A y  $4.2 \pm 1.0 \text{ g dm}^{-3}$  en las de los E. Los valores máximos

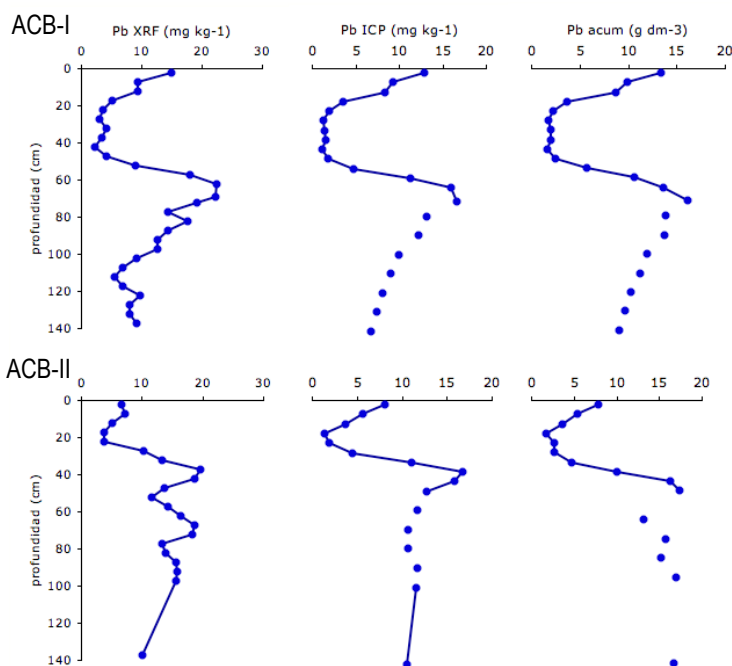


Figura 2.3. Variación con la profundidad de la concentración Pb total ( $\text{Pb}_{\text{XRF}}$  en  $\text{mg kg}^{-1}$ ), Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  en  $\text{mg kg}^{-1}$ ), y Pb acumulado ( $\text{Pb}_{\text{acum}}$  en  $\text{g/dm}^3$ ) de los suelos ACB-I y ACB-II.

se dan en los horizontes spódicos con medias de  $17.2 \pm 3.2 \text{ g dm}^{-3}$ , sobre unos valores en la base del suelo de  $12.0 \pm 4.4 \text{ g kg}^{-1}$ . La mayor parte del Pb acumulado se encuentra en los horizontes subsuperficiales, particularmente en los spódicos ( $89.1 \text{ g m}^{-2}$  en ACB-I y  $83 \text{ g m}^{-2}$  en ACB-II) y cantidades relativamente elevadas en el BC y C de ACB-II ( $53.3 \text{ g m}^{-2}$ ).

Los factores de enriquecimiento calculados con respecto al Zr se muestran en la figura 2.4. Las concentraciones de fondo son  $[\text{Pb}_{\text{XRF}}] = 14.2 \pm 2.4 \text{ mg kg}^{-1}$  y  $[\text{Zr}] = 324 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n=5$ ), lo que supone una relación de referencia  $\text{Pb/Zr} = 0.044$ . Estos valores son menores que los calculados para la corteza continental por Wedephol (1995). Los valores de EF están entre 0.22-3.60, con valores por debajo de la unidad, indicando empobrecimiento, en las muestras correspondientes a los horizontes E de ambos suelos y A de ACB-II, y superiores a la unidad, indicando enriquecimiento, de hasta 3 veces y media el valor de referencia en el horizonte spódico de ACB-I y 2.8 veces en ACB-II.

Hay una elevada correlación entre el C extraído con pirofosfato-Na y la concentración de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  en los horizontes A, E, Bh y Bhs ( $r^2=0.73$ ,  $n=34$ ). Esta relación sugiere que tanto la migración como la retención de Pb se encuentran acopladas al transporte y acumulación de materia orgánica. Los compuestos de Fe parecen tener un papel importante en la dinámica del Pb, pues las concentraciones de Pb están altamente correlacionadas con el Fe asociado a compuestos orgánicos (Fep) ( $r^2=0.86$ , función exponencial,  $n=49$ ). También están correlacionadas con el Al extraído en  $\text{LaCl}_3$  y  $\text{CuCl}_2$  para las muestras de los horizontes A, E, Bh y Bhs ( $r^2=0.70$  y  $r^2=0.74$ , respectivamente;  $n=34$ ). Además, los EF están correlacionados con el Fep y los compuestos organoaluminicos de baja estabilidad (Fep;  $r^2=0.63$  y  $\text{AlLa-Alk}$ ;  $r^2=0.69$ ).

Las concentraciones de Pb ( $\text{Pb}_{\text{cenizas}}$ ) en las muestras calcinadas están correlacionadas con la concentración de Pb en la muestra total ( $r^2=0.81$ ). Los factores de enriquecimiento ( $\text{EF}_{\text{cenizas}}$ ) tienen una variación similar al de los EF de la muestra total, con enriquecimientos en los horizontes spódicos ( $\text{EF}_{\text{cenizas}} = 1.5\text{-}2.1$ ) y empobrecimientos en los horizontes E ( $\text{EF}_{\text{cenizas}} < 0.53$ ). La figura 2.4 representa la variación con la profundidad de los EF de la muestra total y la muestra calcinada. El coeficiente de correlación entre ambos es  $r^2=0.65$  y la pendiente de la recta de regresión de 0,67, lo que indica que la eliminación de la materia orgánica de las muestras conlleva una disminución media del enriquecimiento de Pb en un 33%. Esto demostraría que una parte del Pb está ligado a la materia orgánica y se pierde durante la combustión. Para cuantificar la disminución del enriquecimiento mediante la calcinación en cada muestra, eliminamos al enriquecimiento total la tendencia producida por el enriquecimiento en las cenizas, mediante la formula:

$$\text{EF}_{\text{cal}} = \text{EF}_{\text{bulk}} - (0.6728 * \text{EF}_{\text{cenizas}})$$

donde  $\text{EF}_{\text{cal}}$  es la pérdida de enriquecimiento por calcinación,  $\text{EF}_{\text{bulk}}$  es el enriquecimiento de la muestra total y  $\text{EF}_{\text{ash}}$  es el enriquecimiento de la muestra calcinada y 0.6728 es la pendiente de la recta de regresión entre ellos. Los valores que obtenemos están correlacionados con la cantidad de Al que se encuentra formando complejos organometálicos de baja estabilidad ( $\text{AlLa-Alk}$ ;  $r^2=0.60$ ). Esto sugiere que el Pb que se pierde en la combustión es, probablemente, el que se encuentra asociado a los compuestos organometálicos más lábiles. Por otra parte, el que tras la combustión siga detectándose un enriquecimiento de Pb, nos indica hay una parte del Pb acumulado que no se pierde con la combustión, ya sea por que no se volatiliza al oxidarse la materia orgánica o

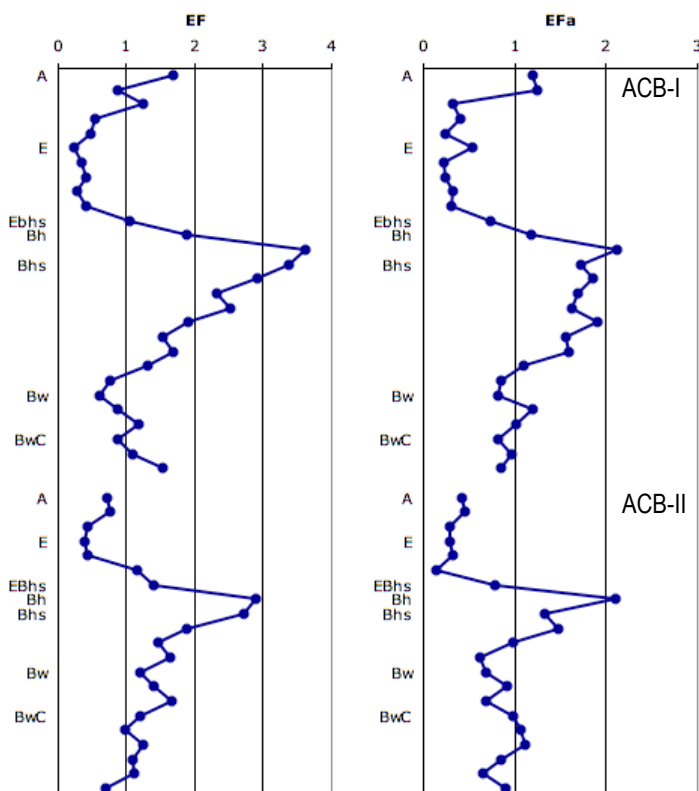


Figura 2.4. Variación con la profundidad de los factores de enriquecimiento de Pb total con respecto al contenido de Zr en las muestras de ACB-I y ACB-II (EF) y tras calcinación a 550°C (EFa).

porque está asociado a compuestos inorgánicos. Con los datos de que disponemos no podemos discriminar cuánto Pb de las cenizas corresponde a Pb de la fracción inorgánica, y cuánto al asociado a compuestos orgánicos que se quedan tras la combustión.

## PODZOLES DE ZONA TROPICAL

El plomo lábil en estos suelos ( $Pb_{ICP}$ ) representa el  $71.2\% \pm 18.9$  del Pb total ( $Pb_{XRF}$ ), lo que puede deberse a que el material original tuviera inicialmente concentraciones bajas o a que gran parte de los minerales primarios que lo contenían ya han sido meteorizados, y el Pb ha pasado a fases secundarias o ha sido lixiviado. El material de partida de origen sedimentario marino y las condiciones extremas de meteorización en la zona tropical, hacen que las dos posibilidades sean verosímiles. Ambas medidas están correlacionadas ( $r^2=0.52$ , incrementando hasta  $r^2=0.64$  mediante una función de regresión exponencial). En los podzoles tropicales estudiados existen evidencias de transporte y acumulación en profundidad, con una distribución del Pb coherente con los mecanismo de eluviación en los horizontes E y de acumulación en los spódicos. Las concentraciones de  $Pb_{ICP}$  son muy bajas (entre 0.2 y 6.0  $mg\ kg^{-1}$ ) (figura 2.5). Los valores más altos de los horizontes A se dan en las muestras

superficiales (1.7-1.9  $mg\ kg^{-1}$ ) y disminuyen con la profundidad hasta las concentraciones mínimas de cada perfil en los horizontes E (con valores inferiores a 1.1  $mg\ kg^{-1}$  en BG6, a 0.7  $mg\ kg^{-1}$  en BG11 y a 1.5  $mg\ kg^{-1}$  en IC21). Los contenidos máximos se encuentran en los horizontes spódicos y los horizontes endurecidos de tipo ortstein (Bh, Bhm, Bms, Bs) con valores de 2.5-5.7  $mg\ kg^{-1}$  y 4.9-5.3  $mg\ kg^{-1}$  en los horizontes Bh y Bhm de BG6, de 2.2 en el Bh de BG11 y entre 3.1-4.6  $mg\ kg^{-1}$  en el spódico de IC21. Las concentraciones en las muestras de los horizontes C son de 1.7-2.3  $mg\ kg^{-1}$  y se consideran los valores típicos del material de partida de los suelos.

Las mayores acumulaciones de  $Pb_{ICP}$  se dan en los horizontes spódicos de los tres suelos, con valores más altos en BG6 (3.5-6.4  $g\ dm^{-3}$ ) e IC21 (4.6-7.0  $g\ dm^{-3}$ ) que en BG11 (1.1-3.3  $g\ dm^{-3}$ ). En los horizontes A y E la acumulación es menor (0.3-2.1  $g\ dm^{-3}$ ), con acumulaciones decrecientes con el aumento de la profundidad en BG6 y BG11, y ligeramente crecientes

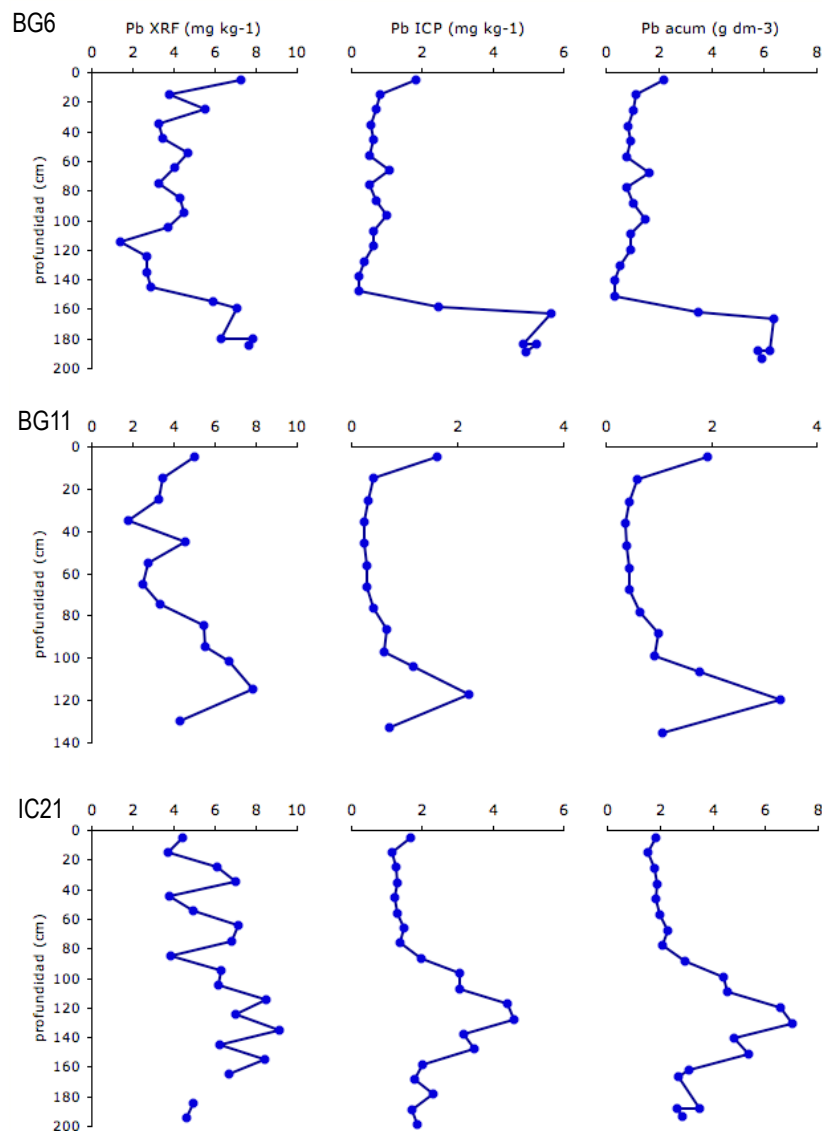


Figura 2.5. Variación con la profundidad de la concentración Pb total ( $Pb_{XRF}$  en  $mg\ kg^{-1}$ ), Pb extraíble en ácido ( $Pb_{ICP}$  en  $mg\ kg^{-1}$ ), y Pb acumulado ( $Pb_{acum}$  en  $g\ dm^{-3}$ ) de los suelos BG6, BG11 y IC21.



en IC21. La mayor parte del Pb total está en los horizontes subsuperficiales, con inventarios de  $30.0 \text{ g m}^{-2}$  en el spódico y los Bhm de BG6 y  $35.7 \text{ g m}^{-2}$  en IC21, que suponen el 40% y el 54% del Pb total del suelo respectivamente, y de  $59.1 \text{ g m}^{-2}$  que es un 45% del Pb del suelo en BG11.

Las concentraciones de Pb en los tres suelos están correlacionadas con la cantidad de Al extraído con pirofosfato (Alp;  $r^2=0.80$ ;  $n=45$ ). No se observa una relación de la variación del Pb con los compuestos de Fe, como existe en los suelos de las otras localizaciones geográficas. Esto responde a una ausencia prácticamente total de compuestos de Fe, probablemente condicionada por la génesis hidromórfica de estos podzoles tropicales. Tanto el material de partida, formado por sedimentos marinos y compuestos por cuarzo en un 98% (Coelho, 2008) como la baja deposición atmosférica de

Pb en la zona, contribuyen a que la cantidad de Pb sea muy pequeña. Además, las altas temperaturas y precipitaciones favorecen la rápida mineralización de la hojarasca provocando que la materia orgánica en la superficie del suelo tenga un tiempo de residencia muy bajo. Consecuentemente, la liberación del Pb hacia los horizontes minerales es muy rápida. Por otra parte, la cantidad de materiales susceptibles de ejercer como superficies adsorbentes que retengan el Pb liberado en la descomposición (tales como oxihidróxidos de Fe y Al), es también muy pequeña, lo que permite una mayor velocidad de migración y favorece la lixiviación del Pb en disolución y su salida del sistema edáfico. Solamente en los horizontes Bh y los cementados existen superficies de adsorción capaces de retener Pb. Los EF (figura 2.6) indican un enriquecimiento de Pb (con respecto a los valores de referencia calculados con las muestras del horizonte C de IC21) en los horizontes spódicos (con EF de 1.5 y 1.1-3.4 en BG6 y BG11) y empobrecimientos en los horizontes E (EF<0.5). Los horizontes A también se encuentran enriquecidos en Pb (EF de 1.3 en BG6 y 2.3 en BG11) lo que indica que existe aporte desde la superficie. En el suelo IC21, aunque la variación de las concentraciones y los EF sigue este mismo patrón (con los valores más altos en los horizontes spódicos y los A) está en su totalidad empobrecido en Pb con respecto al valor de referencia (calculado utilizando las muestras de su horizonte C). El origen de estas diferencias en el contenido de Pb es, probablemente, la detención del proceso de podzolización debido a la retirada de la capa freática (Coelho, 2008), lo que provoca un buen drenaje en este suelo (ver Capítulo 1). En ausencia de saturación hídrica que lo impida, en ambientes tropicales la materia orgánica del suelo es rápidamente mineralizada, con lo que no se producirá acumulación de compuestos orgánicos ni de Pb. Las acumulaciones organometálicas que se produjeron durante el proceso de podzolización previo también están siendo mineralizadas, lo que parece estar dando lugar a una inversión del proceso de podzolización (ver Capítulo 1) y la liberación del Pb retenido en los horizontes spódicos y orsteins.

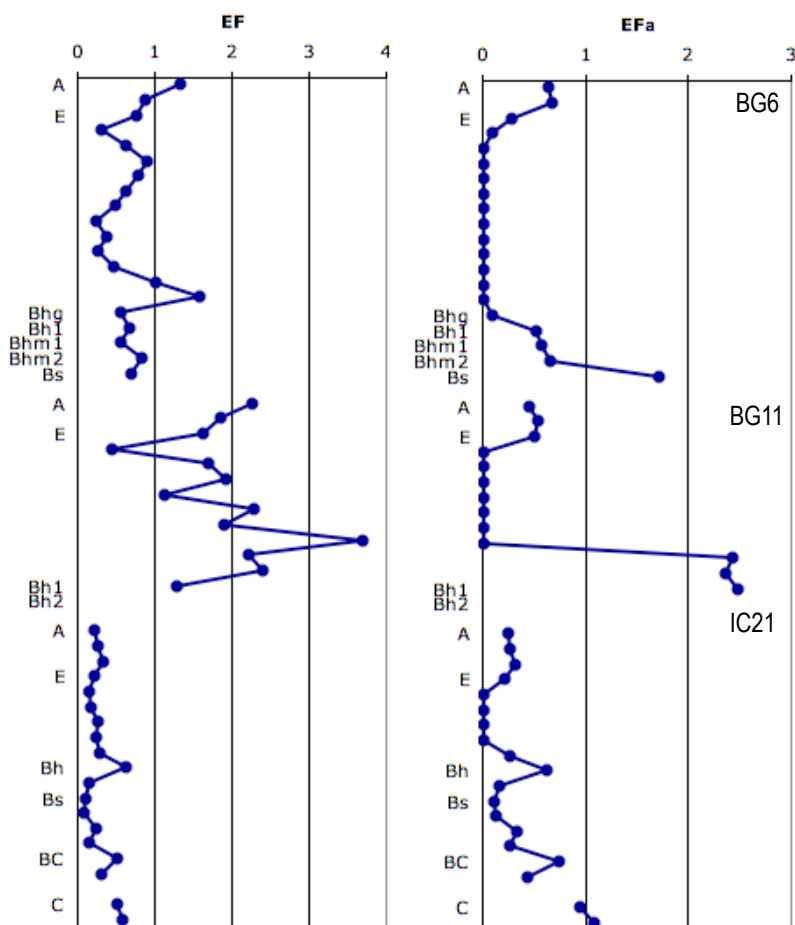


Figura 2.6. Variación con la profundidad de los factores de enriquecimiento de Pb total con respecto al contenido de Zr en las muestras de SVT-I y SVT-II (EF) y tras calcinación a  $550^{\circ}\text{C}$  (EFa).

Las concentraciones de Pb en las muestras calcinadas ( $Pb_{cenizas}$ ) tienen una correlación baja con la concentración de Pb en la muestra total ( $r^2=0.46$ ). La cantidad de Pb que permanece en las cenizas tras la calcinación es muy baja, incluso indetectable en las muestras de los horizontes E. En términos generales, supone un 35% del PbXRF. La detección de Pb en las muestras calcinadas nos indica que hay una parte del Pb acumulado que no se pierde con la combustión, ya sea por no ser volatilizado al oxidarse la materia orgánica o por encontrarse en compuestos inorgánicos. Con los datos de que disponemos no podemos discriminar cuánto de éste corresponde a Pb de compuestos inorgánicos y cuánto a Pb asociado a compuestos orgánicos. Los factores de enriquecimiento ( $EF_{cenizas}$ , figura 2.6) están por debajo de 1 en las muestras de los horizontes A, es decir que con la combustión se produjo un empobrecimiento en Pb. Sólo en los horizontes spódicos de BG6 y BG11 y en la parte inferior de IC21 los factores de enriquecimiento son mayores que la unidad. En estas muestras es en las que hay mayor probabilidad de la existencia compuestos orgánicos resistentes a la combustión y de la presencia de minerales susceptibles de adsorber Pb. No se observa correlación entre los EF de la muestra total y los de la muestra calcinada.

### 2.3.2 Composición isotópica del plomo de los suelos

El plomo en los suelos que estudiamos procede tanto del material de partida como de aportes externos al sistema edáfico. Cada una de las fuentes de Pb tiene una composición isotópica característica que permite, en ocasiones, discriminarla de las otras y su uso como trazador durante el transporte y la acumulación del Pb.

En los suelos SVT-I y SVT-II la composición isotópica del material de partida tiene una relación  $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.876 \pm 0.175$  ( $n=5$ ). Este se considera el valor de la relación previo a cualquier aporte externo y se calculó utilizando las muestras del horizonte C de SVT-I. La gran desviación estándar que tiene es provocada por la heterogeneidad del material de partida, condicionada por su origen glaciar.

Se utilizaron estas

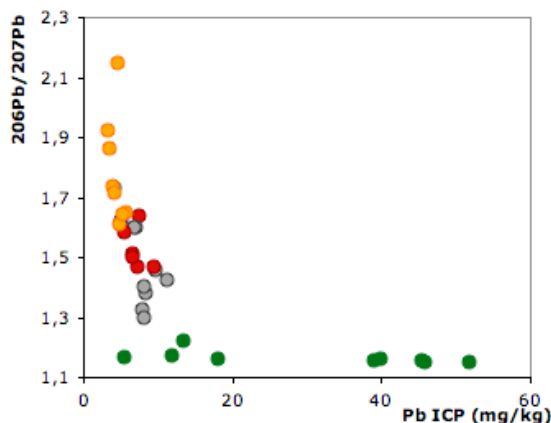


Figura 2.8: Relación entre la composición isotópica (representada por la relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$ ) y la concentración de Pb extraíble en ácido ( $Pb_{ICP}$ ) de los suelos SVT-I y II. La composición isotópica de las muestras de los horizontes O (●) es independiente de la concentración de Pb. En las muestra de los horizontes E (●) y spódicos (●), la relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  es más baja cuanto mayor es la cantidad de Pb. Las muestras de los horizontes B/C y C (●) tienen relaciones  $^{206}Pb/^{207}Pb$  muy radiogénicas e independientes de la concentración.

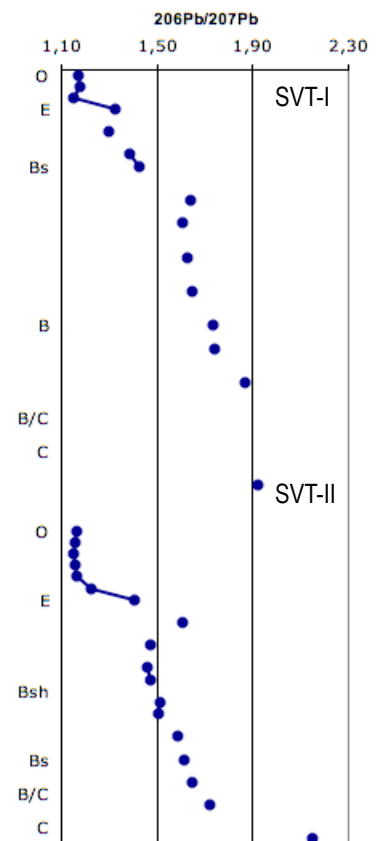


Figura 2.7. Variación vertical de la relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$ , en los suelos SVT-I y SVT-II. La composición altamente radiogénica del Pb en la base de ambos suelos posibilita una discriminación efectiva entre el Pb geogénico y el de contaminación.

muestras en el cálculo de la composición isotópica natural debido a que no parecen estar afectadas ni por el proceso de podzolización, ni por aportes en profundidad de Pb alóctono (por ejemplo desde la capa freática). Este valor de referencia fuertemente radiogénico, nos permite diferenciar con claridad el Pb geogénico del de contaminación, que tiene normalmente relaciones isotópicas  $^{206}Pb/^{207}Pb$  mucho más bajas. La figura 2.7 representa la variación de la relación isotópica  $^{206}Pb/^{207}Pb$  frente a la profundidad. Los valores son bajos en los horizontes superficiales e incrementan progresivamente hasta 60 cm de profundidad, donde se estabilizan en torno a valores similares a los del material de partida. Esta variación sugiere un aporte de Pb desde la superficie, con composición isotópica menos radiogénica que la del material de partida, seguido de su transporte vertical. En los horizontes O, los valores de la relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  son los más bajos en ambos suelos y muy homogéneos, con un valor medio de  $1,158 \pm 0,008$ , similar a la composición isotópica media estimada para el Pb de gasolinas (Brown, 1962; Sugden *et al.*, 1993; Farmer *et al.*, 1999). La variación



es escasa, lo que sugiere que todo el Pb que contienen estas muestras procede de la misma fuente. No obstante, la muestra correspondiente a 6 cm de profundidad tiene un valor de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  levemente inferior al del resto de las muestras de los horizontes O en ambos suelos ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.149$ ), coincidiendo con las concentraciones máximas de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  de los suelos. Esto podría estar evidenciando un período de alta intensidad de deposición de Pb muy poco radiogénico, seguido de una disminución en el aporte. El Pb depositado durante este período ya habría migrado hasta los 6 cm de profundidad. Por debajo del horizonte O las relaciones isotópicas aumentan con la profundidad, evidenciando el transporte del Pb de deposición y la mezcla de éste con el plomo geogénico. El incremento se produce inicialmente de forma rápida, hasta 25 cm en SVT-I y 20 cm en SVT-II, y más lentamente entre esta profundidad y 60 cm. En ambos suelos, la muestra en la que se da el cambio de pendiente tiene una composición isotópica más radiogénica ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.637$  y  $1.601$  en SVT-I y II respectivamente) que las muestras adyacentes, lo que puede estar marcando un cambio en la procedencia del Pb y/o un cambio en la tasa de deposición. Por debajo de 60 cm el Pb detectado tiene una composición isotópica similar a la del material de partida, por lo que se considera que todo el plomo de las muestras procede de éste.

En la figura 2.8 se representa la relación de la composición isotópica del Pb frente a la concentración de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ . En las muestras de los horizontes O los valores de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  no son dependientes de la concentración de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ , lo que sugiere que todo el Pb de estas muestras procede de una única fuente externa. En las muestras de los horizontes más profundos, Bw y B/C, tampoco existe una relación de dependencia entre la composición isotópica y la concentración de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ , lo que indica que los aportes de Pb desde la superficie no han alcanzado esta profundidad y las variaciones en la relación isotópica de las muestras se deben sólo a la heterogeneidad del material de partida. Sin embargo en las muestras de los horizontes E y Bs sí existe una disminución de la relación isotópica ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) al aumentar la concentración  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  y ( $r^2=0.57$ ). Por lo tanto en estas muestras la señal que se detecta resulta de la mezcla del Pb geogénico con el procedente de deposición atmosférica, debido al transporte vertical causado por la podzolización. Bindler *et al.*, (1999) también observaron esta mezcla del Pb emitido por actividades humanas y con el de origen geológico inmediatamente por debajo del horizonte O y encontraron cantidades detectables de Pb de contaminación hasta 60 cm de profundidad. Otros estudios de isótopos de Pb en zonas boreales (Klaminder *et al.*, 2006; Brännvall *et al.*, 2001) han obtenido resultados similares, con interpretaciones análogas a pesar de las diferencias entre los materiales de partida, reforzando la idea de que el Pb de contaminación está presente en el suelo a profundidades relativamente grandes.

La variación con la profundidad de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  parece estar relacionada con la relación molar entre el Al y el C extraídos en pirofosfato (Alp/Cp) en las muestras que corresponden a los horizontes O, E, Bs de SVT-I y las primeras muestras del Bhs de SVT-II (entre 0-40 cm;  $r^2=0.71$ ,  $n=22$ ). La relación isotópica es mayor cuanto mayor es la complejación de Al por la materia orgánica, es decir, que la materia orgánica con más Al y menos móvil, y frecuentemente menos degradable por los microorganismos, podría acumular preferentemente el Pb más radiogénico. El diagrama de tres isótopos que se muestra en la figura 2.9 representa la variación de la composición isotópica de las muestras de SVT. Se observa una tendencia ( $r^2=0.84$ ) a una composición más radiogénica desde las muestras de los horizontes O hasta las de la base de los suelos, que indica la mezcla progresiva del Pb geogénico con Pb de otra fuente con relaciones isotópicas más bajas; aunque se pueden diferenciar dos tendencias con distinta pendiente, una para los horizontes O, E y muestras superiores del Bs de SVT-I ( $r^2=0.78$ ) y otra para los B, B/C y C ( $r^2=0.90$ ).

En los suelos ACB, las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  varían en un rango menor que en los SVT, entre 1.146-1.224 (figura 2.10). Esto implica que la discriminación de las fuentes está algo más limitada. En los horizontes C, B/C y Bw así como en la parte más profunda del horizonte spódico de ambos suelos la composición isotópica del Pb es prácticamente constante, con

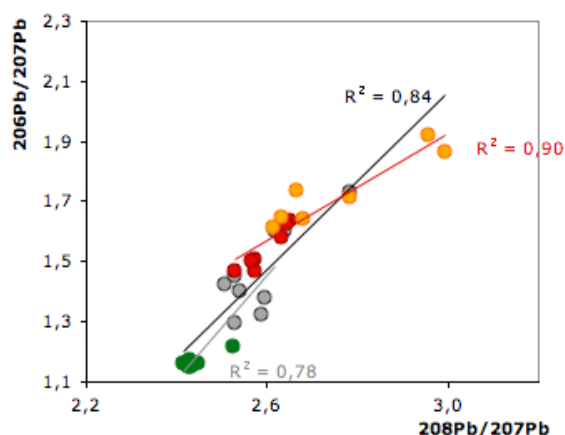


Figura 2.9. Representación de la composición isotópica del Pb mediante las relaciones entre sus tres isótopos mayoritarios ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ) en los suelos SVT-I y II. Se observa una tendencia general hacia una composición más radiogénica desde las muestras de los horizontes O (●) hasta las de los horizontes B/C y C (●), aunque se detectan dos pendientes distintas, formadas por los horizontes O y E (●) y otra por los spódicos (●) y los horizontes B/C y C.

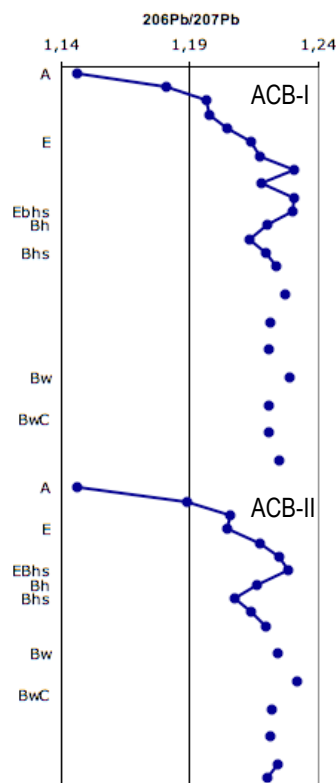


Figura 2.10: Variación vertical de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , en los suelos ACB-I y ACB-II. La composición isotópica del Pb apenas varía desde la parte inferior de los horizontes E hasta la base de ambos suelos.

un valor medio de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$   $1.223 \pm 0.004$  ( $n=8$ ), ligeramente menor al encontrado por Martínez-Cortizas *et al.*, (1997) y Kylander *et al.* (2005) para la composición isotópica de muestras no contaminadas en turberas de la misma zona. El valor más bajo de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  corresponde a las muestras de hojarasca recogidas en la superficie de ambos suelos ACB, con valores de 1.155 en ACB-I y de 1.146 en ACB-II. Estos valores, dada la escasa captación de Pb del suelo por las plantas (Klaminder *et al.*, 2005), pueden considerarse como la composición isotópica del Pb de deposición actual. En las muestras de los horizontes A y en las superiores de los horizontes E (0-30 cm) la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  aumenta con la profundidad, desde un mínimo de 1.181 en la muestra más superficial hasta relaciones isotópicas similares o incluso superiores a las de la base del perfil entre 35-50 cm. En las muestras más superficiales del horizonte spódico la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  disminuye ligeramente, hasta  $1.213 \pm 0.005$  ( $n=5$ ), para estabilizarse en los horizontes Bs en valores similares a los del material de partida. Al representar las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de los perfiles ACB-I y II frente la concentración de Pb total ( $\text{Pb}_{\text{XRF}}$ ) (figura 2.11a), observamos que la relación isotópica es independiente de la concentración de Pb en las muestras de los horizontes BwC, Bw y Bs, lo que indica que en esas muestras no existe mezcla de Pb de diferentes orígenes. El valor de la relación isotópica de los horizontes C, BC y Bw se considera representativo del Pb geogénico de estos suelos. En las muestras superficiales (0-30 cm), tanto la concentración de Pb total ( $\text{Pb}_{\text{XRF}}$ ) como la de Pb lábil ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) están inversamente correlacionadas con las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $r^2=0.69$  y  $r^2=0.73$ ,  $n=12$ , respectivamente), lo que indica que la variación en profundidad de la relación isotópica es dependiente de la adición de Pb con una señal isotópica distinta a la del material de partida. La disminución de la relación en estas muestras es resultante de la mezcla del Pb litogénico con el de deposición atmosférica, que tiene una relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  más baja que la del material original. Además, los factores de enriquecimiento calculados utilizando la relación Pb/Zr de la muestra total está relacionada con la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $r^2=0.65$ ,  $n=12$ ). En los

horizontes Bh la relación isotópica ligeramente inferior a la del resto de las muestras de horizontes subsuperficiales evidencia la existencia de ciertas cantidades de Pb menos radiogénico, que coincide con un aumento de la concentración de  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ . Esto sugiere que este horizonte tiene Pb que proviene de aportes desde la superficie, de forma coherente con el

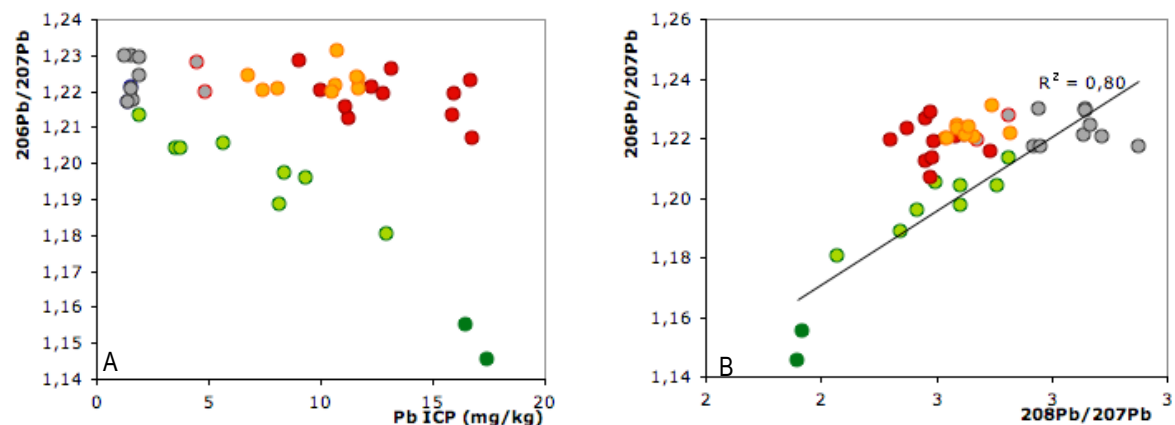


Figura 2.11. (A) Relación entre la composición isotópica (representada por la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) y la concentración de Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) de los suelos ACB-I y II. La composición isotópica de las muestras de las muestras de hojarasca (●) y los horizontes A (●) y las de la parte superior del E (●) es menos radiogénica cuanto mayor es la concentración de Pb. En las muestra de la parte inferior de los horizontes E, spódicos (●), B/C y C (●), la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  no varía con la cantidad de Pb. (B) Representación de la composición isotópica del Pb mediante las relaciones entre sus tres isótopos mayoritarios ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ). Se observa una tendencia de las muestras de hojarasca (●) y de los horizontes A (●) y E (●) hacia una composición progresivamente más radiogénica. Las muestras de los horizontes spódicos (●) y los B/C y C (●) se apartan de esta tendencia.

mecanismo de transporte y acumulación durante la podzolización sugerido para estos suelos en el Capítulo 1. El diagrama de tres isótopos que representa la composición isotópica de las muestras mediante las relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  se muestra en la figura 2.11b. Las muestras de los horizontes A y las más superficiales de los E, presentan una tendencia ( $r^2=0.80$ ) hacia una composición progresivamente más radiogénica que expresa esta mezcla entre el Pb geogénico y el de deposición atmosférica.

En los suelos BG6 y BG11 el Pb de las muestras superficiales es muy poco radiogénico, con relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.149 y 1.143 respectivamente, similar a la composición del Pb derivado de gasolinas. Las relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en ambos aumenta con la profundidad (figura 2.12), hasta alcanzar valores máximos en el horizonte E (1.24 en BG6 y 1.99 en BG11). En los horizontes spódicos la relación vuelve a ser menor, con valores similares a los del horizonte A. El suelo IC21 tiene valores más elevados en el horizonte A, de 1.17, incrementando también con la profundidad hasta valores máximos en el horizonte E ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.23$ , figura 2.12). En el subhorizonte Bh decrece hasta valores similares al A, e incrementa de nuevo en las muestras más profundas del horizonte spódico. En el horizonte C los valores de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  son de 1.178. No hemos encontrado ninguna relación entre los valores de la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y la concentración de Pb (figura 2.13a), lo que sugiere, a priori, que no existe aportación de Pb de contaminación desde la superficie que esté modificando la relación isotópica. Sin embargo, el diagrama de tres isótopos (figura 2.13b) muestra una correlación lineal entre las relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en los horizontes A y los spódicos de los tres suelos ( $r^2=0.76$ ,  $n=29$ ), que se interpreta como una mezcla entre dos miembros finales y, por lo tanto, plomo con dos composiciones isotópicas distintas. Sin embargo, en las muestras de los horizontes E, las relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  no están correlacionadas, por lo que su variabilidad no se debería a cambios en la fuente. El que estas muestras tengan las relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  más

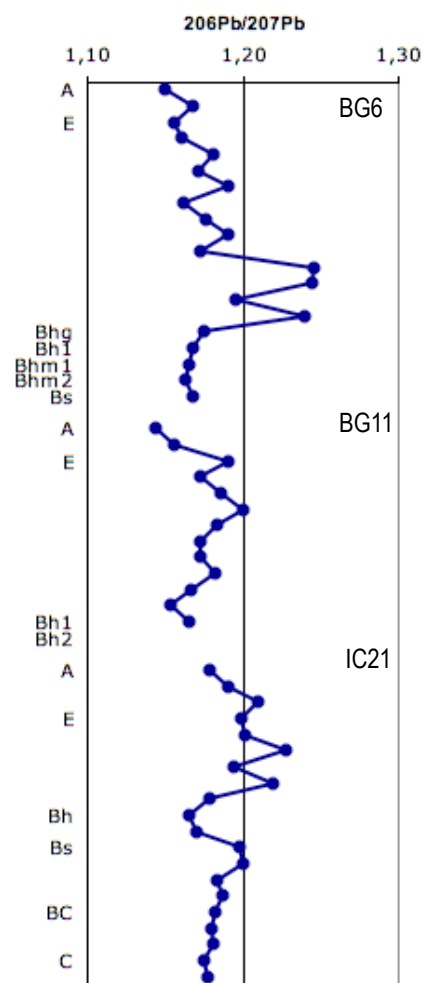


Figura 2.12. Variación vertical de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , en los suelos BG6, BG11 y IC21. La composición más radiogénica se detecta en los horizontes E.

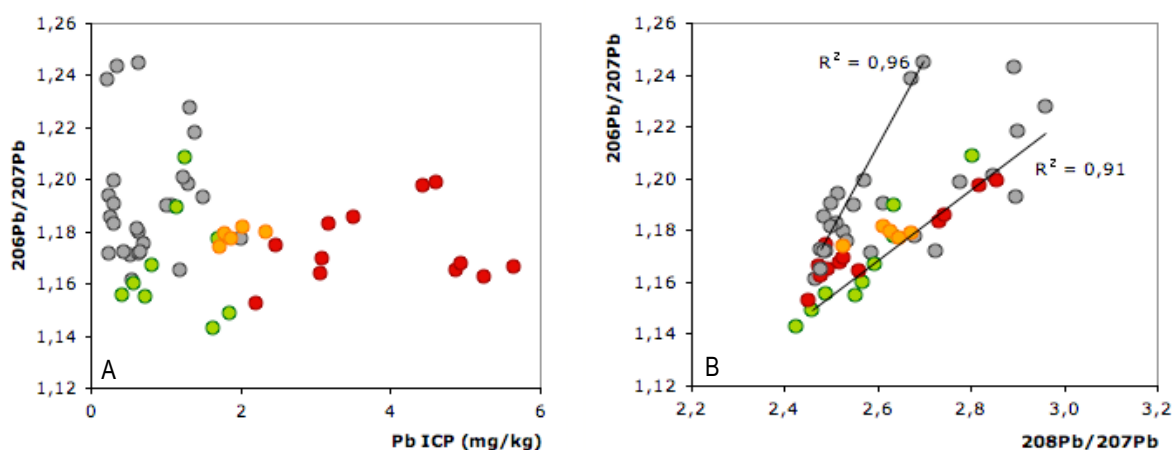


Figura 2.13. (A) Relación entre la composición isotópica (representada por la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) y la concentración de Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) de los suelos BG6, BG11 y IC21. La composición isotópica es independiente de la concentración de Pb en todas las muestras. Algunas muestras correspondientes a horizonte E (●) tienen una composición más radiogénica que las muestras de los horizontes A (●), spódicos (●), B y B/C (●). (B) Diagrama de tres isótopos ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ ) que representa la composición isotópica del Pb de los suelos BG6, BG11 y IC21. Se observa una tendencia general hacia una composición progresivamente más radiogénica, aunque las muestras de los horizontes E tienen una mayor dispersión que las de los A, spódicos, B y B/C, y las cantidades más altas de  $^{206}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$  con respecto al isótopo  $^{207}\text{Pb}$ .

altas del perfil, y a su vez las concentraciones más bajas de Pb, parecen indicar que la variabilidad de su composición isotópica debe responder a la extrema alteración del material de partida, mediante una diferenciación de reservorios minerales como se discute más adelante.

### 2.3.3 Distribución del Pb de contaminación en los suelos.

La estimación de la proporción de Pb procedente de contaminación por deposición atmosférica se realizó mediante un modelo de mezcla simple (Ecuación 1), como se describe en el apartado de metodología. Este cálculo presupone que todo el Pb alóctono que llegó a la superficie del suelo tenía la misma composición isotópica. Sin embargo, diversas investigaciones demuestran que durante los últimos tres milenios la composición isotópica del Pb de deposición atmosférica

ha variado sustancialmente (Brännvall *et al.*, 2001; Kylander *et al.*, 2009; 2010). Por lo tanto, los resultados obtenidos mediante este modelo deben considerarse como una estimación, y su validez debe ser discutida considerando las características particulares de cada uno de los casos de estudio.

En los suelos SVT la composición isotópica del Pb geogénico utilizada corresponde a la media de las muestras del horizonte C de SVT-I (n=5), y se considera como la composición isotópica del material de partida ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.876$ ). Como valor de la composición final utilizamos la media de las muestras superficiales de los dos suelos ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.158$ ; n=4). El valor de la relación isotópica del Pb de contaminación que utilizamos es la aproximación propuesta por Brännvall *et al.*, (2001) ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.155$ ). En los horizontes superficiales probablemente la relación sea menor, debido al aporte de las gasolinas con Pb que en Europa tienen una relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  media  $<1.10$  (Hopper *et al.*, 1991; Keinonen, 1992; Sugden *et al.*, 1993; Monna

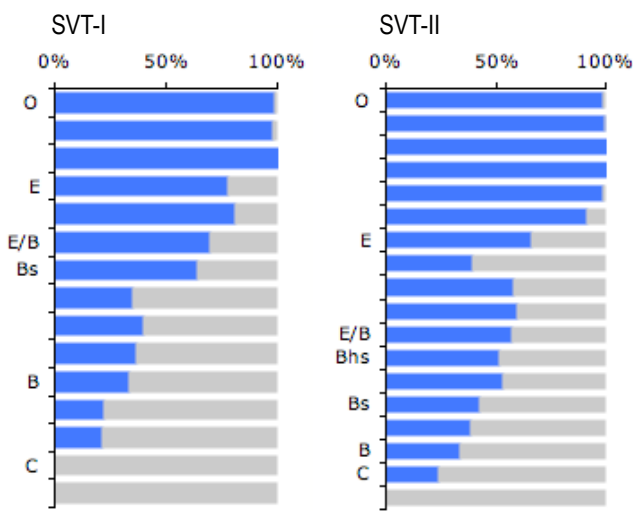


Figura 2.14. Proporción del Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) que corresponde a Pb de contaminación en los suelos SVT-I y II, calculado según el modelo de mezcla simple descrito por la ecuación 2. Prácticamente todo el Pb de los horizontes O corresponde a Pb antropogénico. Según este modelo, hasta un 20-30% del Pb de las muestras de los horizontes B corresponde a Pb de contaminación.

*et al.*, 1997).

El porcentaje del  $\text{Pb}_{\text{ICP}}$  que corresponde a Pb de contaminación es decreciente con la profundidad (figura 2.14). En los horizontes superficiales supone el 91-100%, mientras que en los E es un 77-81% en SVT-I y un 39-66% en SVT-II y en los spódicos un 35-40% y un 42-52% en SVT-I y II respectivamente. En los horizontes C todo el Pb que se detecta es procedente del material de partida.

Los horizontes O contienen, en total, un 17.2% y un 16.2% de todo el Pb de contaminación, en SVT-I y SVT-II respectivamente. Estos resultados son ligeramente inferiores a los obtenidos por Bindler *et al.*, (1999), que para podzoles de Suecia encontraron que aproximadamente el 15-30% del Pb antropogénico se encontraba en los 6 cm superficiales. Las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en SVT indican que de todo el Pb de contaminación que se encuentra en los horizontes minerales del suelo, un 31-37% está en los horizontes Bs y Bh.

El cambio de pendiente en variación en profundidad de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , aproximadamente a 25 cm de la superficie, sugiere que probablemente está implicada más de una fuente de Pb de contaminación. La gráfica de tres isótopos mostrada en la figura 2.9 evidencia la existencia de dos poblaciones de muestras, una comprende las correspondientes a 0-30 cm y otra las de 30-60 cm de profundidad, con un mismo término final, pero con pendiente distinta. Por lo tanto, el Pb parece proceder de, al menos, dos fuentes diferentes. Por lo tanto, el modelo de mezcla simple aplicado en el párrafo anterior podría no ser adecuado para el cálculo de la cantidad de Pb de contaminación. Para conseguir una estimación más exacta, calculamos la relación isotópica para cada una de las subpoblaciones que se diferencian en el diagrama de tres isótopos mediante la Ecuación 2 y aplicamos el modelo de mezcla simple (Ecuación 1) por tramos, considerando estas nuevas relaciones isotópicas medias. Los resultados no difieren significativamente de los obtenidos mediante el modelo simple de

mezcla, debido a la gran diferencia entre la composición isotópica del Pb natural del de contaminación. Según Brännvall *et al.*, (2001), valores medios de relaciones isotópicas del Pb de contaminación entre 1.14 y 1.17 no cambian significativamente los resultados, por lo que en estos suelos la estimación mediante el modelo simple de mezcla se considera válida para el cálculo del Pb de contaminación.

Para estimar la cantidad de Pb antropogénico presente en los suelos ACB, utilizamos como término inicial la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  del material de partida, que se obtuvo como el promedio de las muestras más profundas de los horizontes B/C y C de ambos perfiles (1.223,  $n=8$ ). El término final es la media de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de la muestra superficial de ambos perfiles (1.185). El valor escasamente radiogénico de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  del material de partida, dificulta la discriminación del Pb de contaminación del geogénico debido a que la resolución del cálculo y por tanto la exactitud, será menor que si tuviera una composición más radiogénica. La relación isotópica del Pb de contaminación se considera 1.155, valor estimado por Brännvall *et al.*, (2001) como representativo de la composición isotópica del Pb de contaminación desde hace 3000 años. Este valor coincide con el de la relación isotópica de la muestra de hojarasca de estos suelos, que, por lo tanto, es equivalente a la composición de la deposición actual.

Con estas premisas, consideramos que todo el Pb contenido en la hojarasca es de origen antrópico. En los horizontes A, el Pb de contaminación es el 62% del Pb total en ACB-I y el 51% en ACB-II (figura 2.15), por lo tanto, está mezclado prácticamente a partes iguales con el plomo geogénico. Los horizontes superficiales contienen un 85% del total del Pb de deposición atmosférica en el suelo en ACB-I pero tan sólo un 45% en ACB-II. El resto del Pb se encuentra en los horizontes subsuperficiales. La proporción de Pb de contaminación que contiene cada muestra disminuye progresivamente hasta alcanzar los 30-35 cm de profundidad, constatando la mezcla de Pb antropogénico y geogénico debido al proceso de transporte, hasta desaparecer completamente en las muestras más profundas de los horizontes E. En primera instancia parece que la ausencia de Pb de contaminación en el horizonte E sería consecuencia del transporte propio del proceso de podzolización, que produciría una “limpieza” de estos horizontes tal y como sugieren diversos autores para horizontes superficiales, ante cantidades decrecientes de deposición atmosférica (Bindler *et al.*, 1999; Brännvall *et al.*, 2001; Klaminder *et al.*, 2006; Rengberg *et al.*, 2001). En este caso, el escaso Pb que se detecta ( $2\text{--}4\text{ mg kg}^{-1}$ ) sería del material de partida. Sin embargo, la utilización del modelo de mezcla simple implica considerar que todo el aporte de Pb que se produjo desde el inicio de la contaminación es procedente de la misma fuente de Pb, y que las proporciones en las que se distribuye el Pb de esa fuente con respecto al Pb geogénico siguen una progresión lineal, es decir, que no hay mecanismos que puedan modificar la mezcla de ambas fuentes. Además, algunas de las muestras de los horizontes E de los dos perfiles tienen relaciones isotópicas incluso mayores que las de las muestras de referencia.

Aunque la variación de las relaciones isotópicas con la profundidad no evidencia indicios de contaminación por Pb de fuentes diferentes, se sabe que la composición isotópica del Pb que se depositó en los suelos no fue constante a lo largo de la historia de la contaminación atmosférica en el NW de España (Martínez Cortizas *et al.*, 1997, 2002; Kylander *et al.*, 2005, 2009). Un evento de aporte de Pb con una relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  alta podría estar provocando que no fuese posible discriminar el Pb de contaminación del Pb geogénico, con lo que se subestimaría la cantidad de Pb de contaminación. Incluso, si la composición de la deposición fuese lo suficientemente radiogénica, podría producir un aumento de la relación isotópica por encima de los valores del material de partida. Esta posibilidad se descarta recurriendo a los datos de

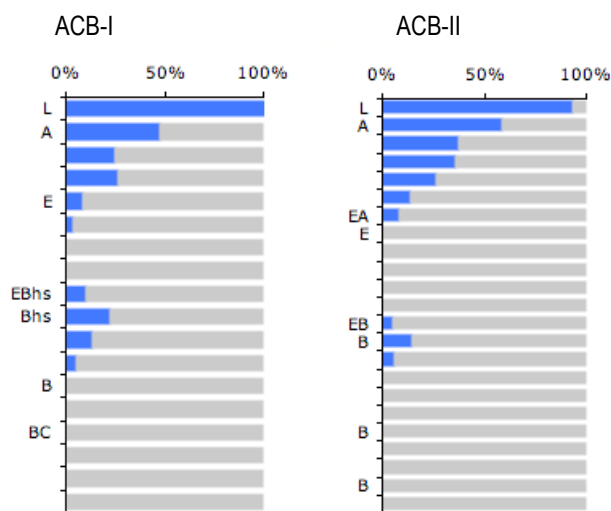


Figura 2.15. Proporción del Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{acid}}$ ) que corresponde a Pb de contaminación en los suelos ACB-I y II, calculado mediante el modelo de mezcla simple descrito por la ecuación 2. El 100% del Pb de las muestras de hojarasca (denotadas como L en el gráfico) corresponde a Pb antropogénico. El porcentaje disminuye rápidamente con la profundidad. En los horizontes spódicos se detectó presencia de Pb de contaminación, alcanzando porcentajes de hasta el 14-22%.



composición isotópica de las fuentes de contaminación a lo largo de la historia aportados por diversos autores en registros turbosos, en sedimentos lacustres y en hielos polares (Hong *et al.*, 1994, Shotyky *et al.*, 1998; Martínez Cortizas *et al.*, 1997; 2002; Brännvall *et al.*, 2001), en los que no se encuentra ningún dato de composición isotópica de la deposición superior al valor del material de partida de los suelos ACB. Otra posibilidad es que durante cierto período de tiempo la cantidad de Pb que ha llegado al suelo haya disminuido, lo que produciría una mayor señal del Pb geogénico en la mezcla. De hecho, los valores de las relaciones isotópicas del Pb obtenidos en turberas en el área de estudio de los ACB (Martínez Cortizas *et al.*, 2002; Kylander *et al.*, 2005), muestran que la composición isotópica de Pb de la turba con una edad radiocarbónica correspondiente a la época romana tenía una relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1.1821. En las correspondientes al período posterior a la caída del Imperio Romano la relación aumentó ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.2236$ ), en respuesta a una disminución en el aporte atmosférico. Sin embargo, esta situación conlleva una correlación entre la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  y la concentración de Pb, que no se observa en estas muestras del horizonte E. Por lo tanto, debe haber un mecanismo adicional que modifique su composición isotópica. Nuestra hipótesis es que las relaciones isotópicas del Pb de los horizontes E reflejan la composición isotópica del Pb contenido en los minerales más resistentes del material de partida, debido al lixiviado del Pb procedente de los minerales alterables. Los minerales resistentes tendrían una composición isotópica más radiogénica que la del material de partida en conjunto. En los horizontes spódicos, el modelo de mezcla simple indica presencia de Pb con una relación isotópica de nuevo más baja que la del material de partida, que supone hasta un 14% del total en ACB-I y hasta un 22% en ACB-II (que son, respectivamente un 13% y un 49% del Pb de contaminación de todo el suelo). Sin embargo, según la hipótesis expuesta en el párrafo anterior, al menos una parte de este Pb podría ser de origen geogénico, originado mediante la meteorización más rápida de minerales más alterables con composición isotópica menos radiogénica. Este posible mecanismo de diferenciación de reservorios se discutirá en detalle en el siguiente apartado. Por lo tanto, el modelo de mezcla simple no parece ser una herramienta del todo adecuada. No obstante, es la mejor aproximación que podemos obtener con los datos de que disponemos.

Las relaciones isotópicas  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  en los dos suelos muestran una correlación inversa con la cantidad de Fe extraído con pirofosfato en las muestras de los horizontes A y E ( $r^2=0.75$ ). Esto quiere decir que la relación isotópica de las muestras disminuye en relación al aumento de la cantidad de complejos Fe-humus, lo que sugiere que el Pb de contaminación se transporta fundamentalmente asociado a compuestos organometálicos de Fe. Tal y como se explica en el Capítulo 1, la variación con la profundidad de los compuestos Fe-humus está relacionada con los complejos organoaluminicos de baja estabilidad, al igual que las concentraciones de Pb, lo que reforzaría la hipótesis de que el Pb migra principalmente asociado a este tipo de compuestos lábiles, como se indicó en el apartado anterior. En los horizontes Bs y Bw de estos suelos se da una correlación alta ( $r^2=0.78$ ;  $n=16$ ) entre el contenido de Fe en las muestras calcinadas y la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , lo que parece sugerir que se produce retención de Pb de contaminación ligada a compuestos minerales de Fe. Sauve *et al.*, (2000) y Kaste *et al.*, (2003, 2006) demostraron la importancia de las fases inorgánicas de Fe en la retención de Pb de contaminación en suelos templados.

La distribución con la profundidad del Pb de contaminación en los suelos de Brasil se muestra en la figura 2.16. Para el cálculo consideramos como composición isotópica de fondo el valor de la relación  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de las muestras de la base del perfil IC21 ( $1.178 \pm 0.003$ ,  $n=5$ ) y como valor medio de la relación del Pb de contaminación la media de la relación isotópica del Pb actual ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.142$ ), medido en la ciudad de

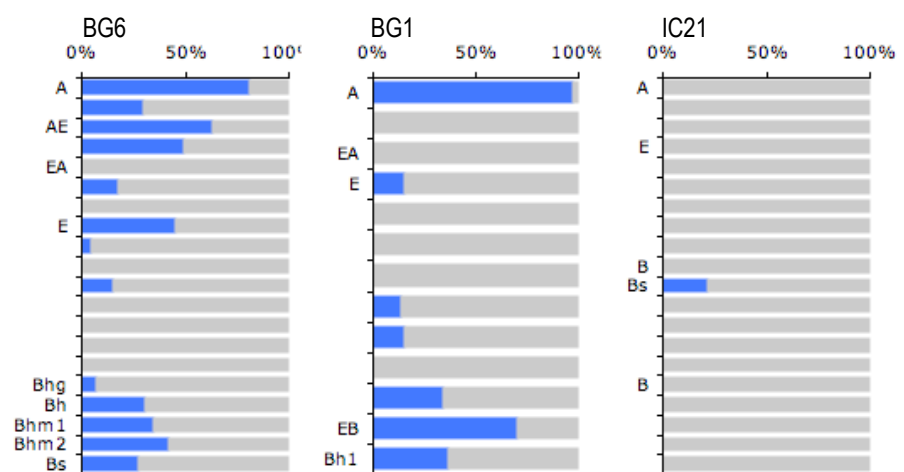


Figura 2.16. Proporción del Pb extraíble en ácido ( $\text{Pb}_{\text{ICP}}$ ) que corresponde a Pb de contaminación en los suelos BG6, BG11 y IC21, calculado mediante el modelo de mezcla simple descrito por la ecuación 2. La gran mayoría del Pb de los horizontes A corresponde a Pb antropogénico. En los tres suelos se detecta Pb de contaminación en los horizontes spódicos, con porcentajes de hasta el 42% en BG6, 70% en BG11 y 21% en IC21.

Sao Paulo por Aily (2001). Los resultados que obtenemos indican que prácticamente todo el Pb que se detecta en superficie procede de deposición atmosférica en los suelos BG, con porcentajes sobre el  $Pb_{ICP}$  rápidamente decrecientes con la profundidad hasta ser indetectables en los horizontes E. En las muestras de los horizontes A y E de IC21 no se detecta Pb antropogénico. En los horizontes spódicos de los tres suelos, la composición isotópica del Pb tiene una relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  más baja, que sugiere la presencia de Pb de contaminación, con porcentajes de hasta un 41% en BG6, un 60% en BG11 y un 21% en IC21, sobre el Pb total. Los valores mas altos de las relaciones isotópicas se dan, por lo tanto, en los horizontes E en los tres suelos, que presentan, a su vez, las concentraciones más bajas de Pb. Esto podría deberse a un aporte de Pb de deposición atmosférica con una relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  más alta que, debido al transporte, actualmente se detecta en los horizontes E. Sin embargo, los valores de las relaciones isotópicas del Pb de estas muestras no están correlacionados con la concentración de Pb, lo que sería esperable en el caso de ser Pb de contaminación. Por lo tanto, estos valores de la relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  en el horizonte E no parecen deberse a deposición atmosférica. Nuestra hipótesis es, al igual que en los suelos ACB, que existe una limpieza del Pb de contaminación y del de los minerales alterables del horizonte E, debido a que el transporte en éste es más rápido que la liberación en el horizonte A, y la señal isotópica que se detecta es la de los minerales más resistentes del material de partida, que tendrían una señal isotópica  $^{206}Pb/^{207}Pb$  más alta que la del conjunto del material original. Esta interpretación explicaría también la composición isotópica de los horizontes B, en los que se estaría produciendo la acumulación de este Pb, como se discute a continuación.

### 2.3.4 Diferenciación de reservorios debida a la meteorización

Las relaciones isotópicas de varias de las muestras de los horizontes E de los suelos de las zonas templada y tropical son más altas que las calculadas para el material original. El ataque ácido con HCl-HNO<sub>3</sub> que se utiliza para la medida por ICP-MS de la composición isotópica, constituye una simulación acelerada del proceso de meteorización natural de las rocas. Mediante este tratamiento se disuelve la mayor parte de los minerales alterables (i.e., sulfuros, carbonatos, óxidos, sulfatos; Tessier *et al.*, 1979). Por lo tanto, la disolución obtenida con este ataque ácido contiene el Pb unido a minerales fácilmente solubles, tanto primarios como secundarios (además de pequeñas cantidades de Pb de los bordes de los silicatos más resistentes). Si los minerales alterables del suelo tienen una relación isotópica diferente a la de los resistentes, la composición isotópica de esta disolución dependerá de las proporciones y composición isotópica de ambos, que constituyen fuentes distintas de Pb. La parte del material de partida que resiste a la meteorización verá modificada su composición isotópica en la misma medida. Los datos de los que disponemos indican que las relaciones isotópicas obtenidas en las muestras de los horizontes E de ACB y de los suelos de Brasil pueden deberse a la alteración diferencial de los minerales del material de partida de los suelos, en cuya composición mineralógica habría más de un mineral susceptible de aportar Pb, con relaciones isotópicas distintas (Erel *et al.*, 1994; Chiaradia y Fontboté, 2003) y distinta resistencia a la meteorización. Teutsch *et al.* (2001) también observaron la existencia de reservorios diferenciados de Pb lábil y no lábil en suelos mediterráneos, cuyas diferencias isotópicas pueden tener origen en la presencia en el material de partida de minerales altamente resistentes a la alteración que contienen Pb con una composición isotópica distinta a la del material de partida total (Erel *et al.*, 1994; Harlavan *et al.*, 1998). Según Harlavan *et al.*, (1998) este proceso resulta, con tiempo suficiente, en perfiles isotópicamente homogéneos.

Según Chiaradia y Fontboté (2003), la composición isotópica de la fracción soluble en HCl-HNO<sub>3</sub> de una roca en un momento dado difiere de la fracción soluble en el momento de su formación, en función de la edad absoluta de la muestra, del grado de meteorización que presenta y de la diferencia de edad entre la roca y las mineralizaciones que contenga. Estos autores ponen de relieve una diferencia sistemática de las composiciones isotópicas del Pb de los minerales alterables y las fracciones residuales, que esencialmente depende de la composición mineralógica de la roca. Tanto en los suelos ACB como en los BG los procesos de alteración están muy favorecidos en relación a los suelos de la zona boreal, debido a las temperaturas mas elevadas, sobre todo en los suelos tropicales. Además, en las dos áreas (templada y tropical) la composición mineralógica del material de partida es muy pobre en minerales alterables, debido a su naturaleza. Estas condiciones provocan una rápida desaparición de las especies alterables del suelo, que se meteorizan en primera instancia, liberando el Pb que contienen. Los factores de enriquecimiento en los horizontes E son <0.5, en las dos localizaciones. Esto significa que han perdido al menos la mitad del Pb que contenían originalmente. En el caso de los suelos ACB, el material de partida es metamórfico (cuarcitas cuaternarias). Según Chiaradia y Fontboté (2003) las rocas de bajo grado de metamorfismo tienen minerales alterables menos radiogénicos que sus fracciones residuales, lo que produciría la elevada relación  $^{206}Pb/^{207}Pb$  en el horizonte E, virtualmente libre de especies alterables y dominado casi completamente por formas

resistentes debido a la intensa meteorización que sufre. En los suelos de Brasil el material de partida es de origen sedimentario, lo que implica que ya ha sufrido un proceso de alteración previo a su deposición y su contenido en minerales alterables es muy bajo. Éstos últimos serían los minerales con la relación isotópica más baja, mientras que los más resistentes a la alteración en medios podzólicos serían los que generarían la señal isotópica del horizonte E, más radiogénica que la del material original (Erel *et al.*, 1994; Chiaradia y Fontboté, 2003). Los datos de composición elemental de estas muestras refuerzan estas interpretaciones, con porcentajes de Si muy elevados (>40% en BTG y >45% en ACB) y capacidad de intercambio catiónico menor de  $1 \text{ cmol.kg}^{-1}$  en los cinco suelos. La liberación de Pb por meteorización de estos materiales resistentes sería muy escasa, lo que justificaría las concentraciones de Pb tan bajas encontradas en estos horizontes. Según esta hipótesis, parte del Pb que contenía inicialmente el material de partida en los horizontes E ha sido solubilizado y transportado hacia el horizonte spódico, produciendo un descenso de su relación isotópica. Por lo tanto, al menos parte del Pb de estos horizontes no sería de contaminación, sino geogénico.

### 2.3.5 Retención en el horizonte superficial, velocidad de transporte y limpieza de los horizontes superficiales.

El Pb depositado en la superficie de los suelos es retenido en el horizonte superficial durante largos períodos de tiempo. Algunos autores sostienen que el tiempo de residencia del Pb en esta capa superficial es de 220 años (Turner *et al.*, 1985) o de más de 500 (Friedland y Johnson 1985). Si estas estimaciones son correctas, las concentraciones de Pb en los horizontes superficiales de suelos de ciertas áreas continuarían en aumento hasta niveles potencialmente tóxicos, a pesar de reducciones sustanciales en la deposición atmosférica. Sin embargo, diversos estudios acerca de las tasas de reciclado del Pb en los horizontes superficiales de suelos forestales boreales muestran tiempos de residencia más cortos. Bindler *et al.*, (1999) establecieron un rango de 36-111 años, en suelos forestales de Suecia, mientras que otros autores lo reducen hasta 25-75 años (Johnson *et al.*, 1995; Johnsson *et al.*, 1995; Wang y Benoit, 1997).

Considerando estas estimaciones, todo el Pb de los horizontes O de los suelos SVT habría sido depositado en la segunda mitad del s.XX, es decir, procedería principalmente de gasolinas y combustibles fósiles. La concentración y composición isotópica de las muestras de los horizontes O de los perfiles SVT son coherentes con esta hipótesis: concentraciones de Pb de hasta  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  y relaciones  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  bajas (1.14-1.16). Estos valores son similares a los encontrados por Bindler *et al.*, (1999) en suelos de la misma área. Las concentraciones de los horizontes O de ambos suelos tienen sus valores máximos a 6 cm de profundidad, mientras que las muestras más superficiales tienen una concentración más baja, por debajo de los valores del material de partida. Dado que el reciclado de Pb por las plantas y animales es muy limitado en podzoles (Berthelsen *et al.*, 1995; Alriksson, 1998), el mecanismo de transporte vertical de compuestos orgánicos y metales durante la podzolización produce una limpieza del horizonte superficial ante aportes decrecientes de Pb por deposición atmosférica (Bindler *et al.*, 1999), como se ha venido produciendo en las últimas décadas. Este mecanismo de autolimpieza fue documentado por diversos autores. Según Bindler *et al.*, (1999), la concentración de Pb natural en la capa orgánica de estos suelos, anterior a cualquier aporte antropogénico era hasta 1000 veces más baja que la actual. Estos autores predicen que con la tasa de deposición atmosférica actual ( $0.1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ ), la concentración en la capa mor del suelo (horizonte O) se estabilizará entre 10 y  $45 \text{ mg kg}^{-1}$ . Para alcanzar concentraciones equivalentes a las que existían hace un milenio, la deposición atmosférica debería reducirse en un 50% y el proceso de limpieza duraría entre 100 y 250 años.

El período de tiempo necesario para esta limpieza es variable en función de las características individuales de cada suelo. El espesor del horizonte O, así como su cantidad de materia orgánica, tienen influencia en la velocidad de liberación de compuestos hacia el suelo mineral, en tanto éste está relacionado con el tiempo medio de residencia de la materia orgánica. Un mayor espesor conducirá a un tiempo de residencia del Pb en el horizonte O más elevado (Kaste *et al.*, 2006), y consecuentemente a una limpieza más lenta. Por lo tanto, se considera que la limpieza será más lenta en SVT-II que en SVT-I. En los suelos de las zonas templada y tropical, la descomposición de la materia orgánica está más favorecida debido a las altas temperaturas, y no se producen grandes acumulaciones orgánicas en superficie. La liberación de Pb en estos horizontes A es más rápida que en los O boreales, en función de la tasa de descomposición.

Una mayor tasa de liberación de Pb implica que también el transporte ha de ser más rápido. La migración de Pb depende de parámetros como el pH, el contenido de materia orgánica y su composición, la textura del suelo, temperatura y precipitación. Los mecanismos de adsorción y precipitación, intercambio iónico y complejación orgánica ralentizan o incluso impiden la migración de Pb en los suelos, siendo este último mecanismo el más importante (Miller y Friedland 1994; Erel *et al.*, 2002; Kaste *et al.*, 2003, 2006). En los suelos SVT, la cantidad de complejos organometálicos en los horizontes minerales es baja, lo que implica que la complejación de metales por los compuestos orgánicos no es muy elevada. En



estos suelos el principal mecanismo de retención lo constituyen las superficies minerales secundarias, que precipitan debido a la mineralización de los compuestos orgánicos. Estas fases inorgánicas son inmóviles, reteniendo Pb a profundidades relativamente bajas. En los suelos ACB y BG, la complejación de metales y su precipitación por saturación de los grupos funcionales o por adsorción a superficies minerales es el principal mecanismo de inmovilización de materia orgánica y, por tanto, de Pb. Esta inmovilización se produce en el horizonte spódico, mientras que en los horizontes E los compuestos orgánicos se mantienen solubles debido a relaciones metal/C bajas, que favorecen la movilidad de los compuestos orgánicos, y a la escasez de superficies de adsorción (ver Capítulo 1). Por lo tanto, se concluye que el mecanismo de limpieza será más efectivo en los suelos templados y tropicales que en los podzoles boreales. Las cantidades de Pb de contaminación que se obtuvieron mediante el modelo de mezcla simple refuerzan esta hipótesis, aún teniendo en cuenta que sólo tienen un valor orientativo debido a la imprecisión del cálculo, como se explicó anteriormente. Pero los resultados también sugieren que un aumento de las tasas de descomposición y mineralización de la materia orgánica en las áreas boreales, debida un hipotético aumento de las temperaturas, redundaría en una aceleración del proceso de autolimpieza.

### **2.3.6 Retención de Pb en los spódicos y riesgo de contaminación de las aguas subterráneas**

La liberación rápida de Pb en los horizontes superficiales produce beneficios ecológicos inmediatos en estas capas del suelo, en las que se desarrolla la mayor parte de la actividad biológica. Sin embargo, el transporte en profundidad del Pb liberado puede eventualmente alcanzar los acuíferos subterráneos y consecuentemente generar riesgos ecológicos y de salud pública. Actualmente hay controversia acerca de la inmediatez y magnitud de este riesgo. Algunos autores sugieren que el Pb emitido durante la segunda mitad del s.XX puede llegar a los sistemas acuáticos a principios del sXXI (Miller y Friedland, 1994). Otros estudios, sin embargo, sugieren que el riesgo es bajo, debido a que se produce una retención casi completa de Pb en los suelos a largo plazo (Watmough *et al.*, 2004; Wang y Benoit, 1996, 1997; Semlali *et al.*, 2004).

En los horizontes minerales de podzoles los tiempos de residencia calculados para el Pb son muy elevados. En los horizontes spódicos de suelos suecos, según las estimaciones de Klaminder *et al.* (2006), el Pb tiene un tiempo medio de residencia de 2500 años, de acuerdo con lo encontrado por otros autores para el reciclado de la materia orgánica (Trumbore, 2000). Durante la podzolización en los suelos boreales se produce la degradación de los compuestos orgánicos lábiles que migran desde los horizontes superficiales hacia los spódicos (Capítulo 1). Los metales liberados en esta descomposición precipitan en forma de compuestos minerales de bajo grado de orden, que constituyen superficies de adsorción con alta afinidad por el Pb. Por lo tanto, el Pb es retenido por estos compuestos minerales inmóviles. En el suelo SVT-I la capa freática se encuentra a una profundidad >100 cm y el Pb de contaminación se detecta hasta 60 cm de profundidad. Las condiciones oxidantes facilitan que los compuestos inorgánicos de Fe y Al de bajo grado de orden sean estables durante tiempos muy prolongados. Por lo tanto, la liberación de Pb de contaminación a las aguas subterráneas no parece constituir un riesgo importante en este suelo. En SVT-II, debido a su posición topográfica, la capa freática puede llegar a unos 50 cm de la superficie, en contacto con el Pb de contaminación que llegó al horizonte spódico. La hidromorfia produce, potencialmente, la reducción del Fe, con la consiguiente disolución de los oxihidróxidos y la liberación del Pb adsorbido. Este Pb puede pasar a las aguas en disolución, o ser readsorbido por los compuestos orgánicos. Este último permanecerá retenido en el suelo en tanto las condiciones hidromorfas impidan la mineralización de la materia orgánica, aumentando su tiempo de residencia. Por lo tanto, la liberación de Pb a las aguas se produciría de forma lenta y no provocaría incrementos drásticos en las concentraciones de Pb en las aguas, de acuerdo con las observaciones de Wang and Benoit (1996). Un drenaje más favorecido permitiría la descomposición de la materia orgánica, liberando el Pb que contiene y produciendo una eventual contaminación.

En los suelos ACB, la acumulación en los spódicos se produce mediante la precipitación de compuestos orgánicos, que tienen el principal papel de retención de Pb, si bien los compuestos minerales pueden contribuir también en cierta medida. Son perfiles bien drenados, en los que la descomposición de la materia orgánica está limitada por la carencia de nutrientes. Por lo tanto, el Pb se encuentra retenido eficientemente, con tiempos de permanencia muy elevados. Según Kylander *et al.*, (2008) el tiempo de residencia de la materia orgánica en horizontes minerales de suelos de la misma zona es de hasta 20000 años. Un tiempo de residencia semejante en los horizontes spódicos de los suelos ACB implicaría una efectiva retención del Pb y eliminaría el riesgo ambiental. Si, en cambio, se produjeran condiciones más favorables a los procesos de descomposición de la materia orgánica, tanto por eventuales cambios de uso, por incendios o por cambio de las condiciones edafogenéticas (por ejemplo, aumento de temperatura, cambio del régimen hídrico, etc.) podría producirse una

disminución del tiempo de retención y un aumento de la liberación de Pb.

En los suelos tropicales, hay una carencia prácticamente total de superficies de adsorción de Pb en los horizontes E, debido al intenso lavado que sufren, lo que propicia, probablemente, que el transporte sea muy rápido. Los compuestos orgánicos que transportan el Pb se acumulan en los horizontes spódicos, con tiempos de residencia altos debido a la hidromorfia, particularmente en los horizontes cementados, en los que son considerablemente mayores que en los spódicos (de Coninck, 1980; Pagé y Guillet, 1991). Coelho (2008) encontró tiempos de residencia de hasta 9000 años en horizontes cementados de suelos de la misma zona de estudio. Una desecación del perfil que mejore las condiciones para la mineralización, podría provocar la liberación relativamente rápida del Pb retenido a las aguas freáticas. Éste es el proceso que está ocurriendo actualmente en el suelo IC21, que está siendo desmantelado debido al drenaje forzado, que detuvo los mecanismos que producen la acumulación de compuestos orgánicos, es decir, la podzolización. Sin embargo, incluso en la situación más favorable a la liberación de Pb a los sistemas acuáticos, las concentraciones detectadas de Pb en estos suelos son muy bajas, con lo que el riesgo ambiental es prácticamente inexistente.

### **2.3.7 Plomo de contaminación como marcador de podzolización.**

La tasa de transporte del plomo en los suelos es reflejo de algunos de los procesos edafogénicos que se están produciendo en ellos. Existen muchos datos sobre velocidades de transporte en suelos minerales. Dorr y Munnich (1991) encontraron tasas de transporte entre 0.39 y 0.83 mm por año en suelos forestales en Europa, mientras que Erel *et al.*, (1997, 1998) encuentran en suelos mediterráneos una tasa de 5 mm por año, y Miller y Friedland (1994) de 8.2 a 19.7 mm por año en suelos forestales de Norteamérica.

En podzoles, la tasa de transporte es dependiente de la cantidad y composición de la materia orgánica, la de partículas minerales adsorbentes (oxihidróxidos de Fe, principalmente) y otras condiciones, como el pH, que son las variables que controlan la podzolización. Se sugiere que en los suelos que estudiamos, mediante la caracterización del transporte de Pb en podzoles, y conociendo la cronología de la contaminación por deposición atmosférica a escalas largas de tiempo, se puede estimar la velocidad de transporte del Pb de contaminación. Esta estimación nos informa acerca de la intensidad de la podzolización, es decir, del avance del proceso edafogénico por unidad de tiempo. Esta aproximación supondría un método indirecto de estimación de la edafogénesis en distintos ambientes.

Estudios de los flujos, tasas de acumulación, factores de enriquecimiento y relaciones isotópicas del Pb realizados en Suecia sobre turberas localizadas en puntos alejados de focos de contaminación (Renberg *et al.*, 1994, 2000, 2001, 2002; Bränvall *et al.*, 1997, 1999, 2001a; Rosman *et al.*, 1998; Bindler *et al.*, 1999, Klaminder *et al.*, 2003) demuestran la existencia de contaminación de largo recorrido, y establecen el inicio de ésta en Suecia hace 2600 años. En España Martínez Cortizas *et al.*, (1997) publicaron el primer registro de la deposición atmosférica de Pb, correspondiente a la turbera ombrotrofica de Penido Vello, que se encuentra a pocos kilómetros de los perfiles que estudiamos en este trabajo. Este registro mostró el inicio de la contaminación por Pb en esta zona hace al menos 2800 años y fue corroborado por estudios posteriores (Martínez Cortizas *et al.*, 2002) incluyendo la caracterización de la composición isotópica del Pb (Kylander *et al.*, 2005). En Sudamérica se asume que la contaminación de larga distancia era pequeña antes del uso generalizado de las gasolinas con Pb (a partir de 1945) (Chow y Johnstone 1965; Eisenreich *et al.*, 1986), si bien los estudios de contaminación en hielos antárticos (Rosman *et al.*, 1994) muestran indicios de aporte de Pb de contaminación desde 1880.

Como norma general, los suelos en el Hemisferio Norte, especialmente en Europa, presentan Pb de contaminación a mayores profundidades que en el Hemisferio Sur debido, según Steinnes y Friedland (2005), a que la contaminación en éste último es más reciente. Sin embargo, en los suelos podzólicos el tiempo es sólo una de las variables que condicionan la profundidad que alcanza el Pb de contaminación, y los mecanismos del proceso de podzolización influyen de forma determinante. La existencia de una capa orgánica superficial y su espesor es un factor importante, ya que un horizonte O de mucho espesor tiene más capacidad acumulativa de Pb que uno más delgado, por lo tanto en los suelos SVT la liberación de Pb hacia el suelo mineral será más lenta que en los ACB y BG. El mecanismo concreto mediante el que avanza la podzolización y los mecanismos de acumulación (compuestos orgánicos o inorgánicos, condiciones hidromorfas), son también importantes. Y lo es también la cantidad de nutrientes y facilidad con la que se produce la descomposición microbiana de la materia orgánica, que liberará el Pb retenido, permitiendo que continúe su migración.

En los podzoles SVT, el Pb de contaminación llega hasta 60-65 cm, lo que supone que el transporte en los suelos boreales sería de 2.3-2.5 cm por siglo. En los suelos ACB, según el modelo simple de mezcla, el Pb de contaminación habría

alcanzado 55-65 cm en ACB-I y 40-45 cm en ACB-II en los últimos 3000 años, lo que supondría una velocidad de transporte de 1.9-2.3 cm por cada 100 años en ACB-I y de 1.4-1.6 en ACB-II. En los suelos BG se detecta Pb de contaminación a grandes profundidades (de hasta 180 cm en BG6 y de 150 en BG11), y la historia de la contaminación es mucho más reciente. La velocidad de transporte sería, por lo tanto, muy alta, de unos 75-90 cm cada 100 años. Por lo tanto, el transporte se produciría a una velocidad similar en los podzoles de las zonas boreal y templada, mientras que la velocidad de migración en los podzoles tropicales sería mucho mayor. Según estas estimaciones, en los suelos de las zonas boreal y templada el Pb procedente de las actividades humanas en los dos últimos siglos, esto es, desde la revolución industrial, se encontraría aún retenido en los horizontes superficiales; lo que coincide con los contenidos de Pb de estos horizontes, con la curva de relaciones isotópicas y con los tiempos de residencia estimados para el Pb en los horizontes superficiales en podzoles descritos por diversos autores (Miller *et al.*, 1994; Johnson *et al.*, 1995; Johnsson *et al.*, 1995; Wang y Benoit, 1997; Klaminder *et al.*, 2005). En los suelos tropicales, sin embargo, el Pb de contaminación depositado de los últimos 200 años ya habría alcanzado los horizontes spódicos.

Si extrapolamos estos resultados al proceso de podzolización, el avance de la misma sería muy rápido en zonas tropicales, con una tasa de eluviación de metales elevada, mientras que en los podzoles templados y boreales la formación de un podzol sería más lenta. Las características morfológicas de los perfiles (potencia del suelo, desarrollo de los horizontes) que estudiamos, así como las fechas estimadas de inicio de la edafogénesis para cada uno de ellos, concuerdan con esta hipótesis.

Sin embargo, existen ciertas dificultades en la aplicación de esta aproximación. El desconocimiento de la composición isotópica exacta de las distintas fuentes de Pb de contaminación y el tiempo de vigencia de cada una de ellas, aumentan la incertidumbre de la estimación de la cantidad del Pb depositado y la profundidad que alcanza. Por otra parte, los efectos de la meteorización, como se discute más arriba, modifican la composición isotópica de las muestras mediante una alteración preferente de ciertos minerales. Es el caso de los suelos ACB y BG, en los que los minerales más alterables son los que contienen Pb menos radiogénico, cuya migración puede producir una sobreestimación tanto de la cantidad de Pb depositado como de la profundidad que alcanza debido al transporte durante la podzolización. El alcance de estas incertidumbres se magnifica en los suelos BG, debido a sus bajas concentraciones de Pb. Otro inconveniente es que una vez que el Pb de contaminación alcanza el horizonte spódico es retenido durante periodos de tiempo de varios miles de años (Bindler *et al.*, 1999; Klaminder *et al.*, 2006), con lo que la profundidad a la que se encuentra deja de ser función del tiempo. Además, a falta de datos directos acerca de la velocidad de transporte del Pb con respecto a la del Al y el Fe, la extrapolación del método como estimación de la velocidad de la podzolización resulta especulativa.

No obstante, en contextos adecuados, este cálculo puede tener un valor orientativo acerca de la intensidad de la podzolización, en la medida en que se demuestra que el transporte de Pb depende de los mismos mecanismos que generan tanto la diferenciación de los horizontes como las propiedades diagnóstico en este tipo de suelos.

## 2.4 CONCLUSIONES

Parece demostrado que la distribución del Pb es consecuencia del proceso de podzolización, con los mecanismos particulares de transporte y acumulación descritos en el Capítulo 1 para cada una de las áreas. Se encontró relación entre el Pb (tanto en las concentraciones como en la acumulación, factores de enriquecimiento y relaciones isotópicas) con los mecanismos particulares de la podzolización en los tres ambientes, lo que indica que el movimiento y acumulación del Pb en podzoles es parejo al de los metales tradicionalmente estudiados en la podzolización (Fe y Al).

En los suelos boreales las concentraciones de Pb en los horizontes superficiales son más altas que en los suelos de las zonas templada y tropical, debido a la magnitud de los aportes de Pb por deposición atmosférica, que ha sido mayor en esta zona que en otras áreas de Europa (Amundsen et al., 1992, Steinnes et al., 1994) y que en el Hemisferio Sur (Steinnes y Friedland, 2005). Además, las condiciones ambientales son menos favorables para la mineralización de la materia orgánica, con lo que el Pb es más eficientemente retenido en el horizonte superficial. La materia orgánica es el agente transportador en los tres ambientes, mientras que la retención de Pb se produce principalmente mediante adsorción a compuestos inorgánicos en los suelos boreales y mediante precipitación de compuestos orgánicos en los templados y tropicales (aunque no se descarta cierta influencia de los compuestos inorgánicos, tanto mediante la inmovilización de materia orgánica como en la retención por adsorción directa de Pb en los suelos de la zona templada).

A consecuencia de estos mecanismos de retención, en los horizontes E de los suelos boreales los contenidos de Pb son más altos que en los de las zonas templada y tropical, debido a que ralentizan el transporte hacia el spódico. En los spódicos los contenidos más altos se dan en los suelos ACB, cuya edafogénesis está dominada casi absolutamente por la migración y precipitación de compuestos orgánicos. Los podzoles tropicales son los que presentan menor cantidad de Pb en todos sus horizontes, por la meteorización y mineralización extremas condicionadas por las condiciones ambientales, y el Pb que se detecta se encuentra asociado a compuestos orgánicos.

Se sugiere un proceso de diferenciación de reservorios de Pb con distintas composiciones isotópicas, mediante el que en suelos sometidos a una fuerte meteorización, o muy antiguos, en los que los minerales más alterables del suelo ya han sido eliminados por completo, la relación isotópica que se expresa es la de los minerales resistentes, que será diferente a la del material inicial en función de la composición isotópica de los minerales primarios. El plomo liberado en este proceso puede ser acumulado en horizontes más profundos, con la consiguiente modificación de la composición isotópica también en éstos.

La podzolización produce una limpieza de los horizontes superficiales en todos los suelos, más efectiva en las zonas templada y tropical que en la boreal, ya que la liberación y el transporte son más rápidos. El plomo transportado, con tiempo suficiente, se acumula en el horizonte spódico con tiempos de residencia muy elevados, lo que evitará que se produzca la contaminación de los sistemas acuáticos, al menos mientras el proceso de podzolización siga activo. Un cambio en las condiciones ambientales, o en el uso del suelo, que provoque una mayor mineralización de la materia orgánica, puede provocar la liberación de cantidades de Pb potencialmente tóxicas.

El estudio de la profundidad de migración del plomo de contaminación con respecto al tiempo nos puede informar acerca de la intensidad del proceso de podzolización, si bien en casos de extrema meteorización y cuando el Pb de contaminación ha alcanzado ya los horizontes spódicos los resultados deben ser interpretados con precaución.



## Referencias bibliográficas utilizadas

- Aily, C.; 2001: Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de Sao Paulo. MSc Dissertation. Sao Paulo: Instituto de Geociencias, Universidade de Sao Paulo. 76p.
- Alloway, B.J.; 1990: Heavy metals in soils. Blackie and Son.
- Alriksson, A.; 1998: Afforestation of farmland. Soil changes and uptake of heavy metals and nutrients by trees, PhD Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Amundsen, C. E., Hanssen, J. E., Semb, A., Steinnes, E.; 1992: 1. Long-range atmospheric transport of trace elements to southern Norway. *Atmospheric Environment*, 26, 7, 1309-1324.
- Appleby, P.G., Oldfield, F.; 1978: The calculation of  $^{210}\text{Pb}$  dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena* 5, 1–8.
- Bacon, J.R, Jones, K.C., McGrath, S.P., Johnson, A.E.; 1996: Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environmental Science and Technology*, 30, 2511-2518.
- Bacon J.R.; 2002: Isotopic characterization of lead deposited 1989-2001 at two upland Scottish locations. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 291-299.
- Bacon, J.R., Dinev, N.S.; 2005: Isotopic characterization of lead in contaminated soils from the vicinity of a non-ferrous metal smelter near Plovdiv, Bulgaria. *Environmental Pollution*, 134, 247-55.
- Baker, J., Peale, D., Waight, T., Meyzen, Ch.; 2004: Pb isotopic analysis of standards and samples using a  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  double spike and Thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS. *Chem Geol*, 211, 275-303
- Becker, J.S, Diele, H.J.; 2000: Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP MS. *Fresenius' Journal Anal Chem*, 368, 23-30.
- Bergkvist, B.; 1987: Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S. Sweden. *Water Air Soil Pollution* 33, 131-154.
- Berthelsen, B. O., Steinnes, E., Solberg, W. Jingsen, L.; 1995: Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *Journal Environmental Quality* 24, 1018–1026.
- Bindler, R, Brännvall, M.L., Renberg, I., Emteryd, O., Grip, H.; 1999: Natural lead concentrations in pristine boreal forest soils and past pollution trends: A reference for critical load models. *Environmental Science and Technology*, 33, 3362-3367.
- Bollhofer, A., Rosman K.J.R.; 2000: Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 3251-3262.
- Bollhofer, A., Rosman K.J.R.; 2001: Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1727-1740.
- Bollhofer, A., Rosman, K.J.R., 2002: The temporal stability in lead isotopic signatures at selected sites in the Southern and Northern Hemispheres. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1375-1386.
- Brännvall, M-L., Bindler, R., Emteryd, O., Nilsson, M., Renberg, I., 1997: Stable isotope and concentration records of atmospheric lead pollution in peat and lake sediments in Sweden. *Water, Air and Soil Pollution*, 100, 243-252.
- Brännvall, M-L., Bindler, R., Renberg, I., Emteryd, O., Bartnicki, j., Billström, K.; 1999: The medieval metal industry was the cradle of modern large-scale atmospheric lead pollution in northern Europe. *Environmental Science and Technology*, 33, 4391-4395.
- Brännvall, M-L., Kurkkio, K., Bindler, R., Emteryd, O., Renberg, I.; 2001: The role of pollution versus natural geological sources for lead enrichment in recent lake sediments and surface forest soils. *Environmental Geology*, 40, 1057-65.
- Brännvall, M-L., Bindler, R., Emteryd, O. Renberg, I.; 2001a. Four thousand years of atmospheric lead pollution in northern Europe: a summary from Swedish lake sediments. *Journal of Paleolimnology*, 25, 421–435.
- Brännvall, M-L., Bindler, R., Emteryd, O. Renberg, I.; 2001b. Vertical distribution of atmospheric pollution lead in Swedish boreal forest soils. *Water Air Soil Pollution Focus*, 1, 357–376.
- Brown, J. S.; 1962: Ore leads and isotopes. *Economic Geology*, 57, 673–720.
- Camarero, L., Masquet, P., Devos, W., Ani-Ragolta, I., Catalan, J., Moor, H. C., Pla, S., Sanchez- Cabeza, J.A.; 1998: Historical variations in lead fluxes in the Pyrenees (Northeast Spain) from a dated lake sediment core. *Water, Air, and Soil Pollution*, 105, 439–449.
- Cheburkin, A.; Shotyk, W.; 1996: An energy-dispersive miniprobe multielement analyzer (EMMA) for direct analysis of Pb and other trace elements in peats. *Fres.]. Analytical Chemistry*, 354, 688-691.

- Chesworth, W., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A., Macías Vázquez, F.; 1998: Trace elements in podzols from Northern Spain. Proceeding of the 16th International Congress of Soil Science, Montpellier, France. CD.
- Chiaradia, M. y Fontboté, L.; 2003: Separate lead isotope analyses of leachate and residue rock fractions: implications for metal source tracing in ore deposit studies. *Mineralium Deposita*, 38, 2, 185-195.
- Chow, T.J., Johnstone, M. S.; 1965: Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles basin, California. *Science* 147, 502-503.
- Coelho, M.R.; 2008: Caracterização e gênese de Espodosolos da planície costeira do Estado de São Paulo. Tese Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- De Coninck, F.; 1980: Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24, 101-128.
- Demayo, A.; Taylor, M.C.; Taylor, K.W.; Hodson, P.V.; Hammond, P.B.; 1982: Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 12, 4, 257 - 305.
- Denaix, L.; Semlali, R. M.; Douay, F.; 2001: Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition. *Environmental Pollution*, 113, 29.
- Dörr, H., Munnich, K.O.; 1989: Downward movement of soil organic-matter and its influence on trace-element transport (Pb210, Cs-137) in the soil. *Radiocarbon*, 31, 655-663.
- Dörr, H., Munnich, K.O.; 1991: Lead and cesium transport in European forest soils. *Water Air Soil Pollution*, 57, 8, 809-818.
- Dörr H.; 1995: Application of <sup>210</sup>Pb in soils. *Journal Paleolimnology*, 13, 157–168.
- Eisenreich, S. J., Metzger, N. A., Urban, N. R.; 1986: Response of atmospheric lead to decreased use of lead in gasoline. *Environmental Science and Technology*, 20, 171–174.
- Emmanuel S.; 2001: The effect of soil composition on lead partitioning in soils. M.Sc. thesis, The Hebrew University of Jerusalem.
- Emmanuel, S., Erel, Y.; 2002: Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2517-2527.
- Erel, Y., Patterson, C., Scott, J.M., Morgan, J.J.; 1990: Transport of industrial lead in snow through soil to streamwater and groundwater. *Chemical Geology*, 85, 383-392.
- Erel, Y., Harlavan, Y., Blum J.D.; 1994: Lead isotope systematics of granitoid weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 23, 5299-5306.
- Erel, Y., Veron, A., Halicz, L.; 1997: Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 4495–4505.
- Erel, Y.; 1998: Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils. *Environmental Res.: Sect. A*, 78, 112–117.
- Erel, Y., Dubowski, Y., Haliez, L., Erez, J., Kaufman, A.; 2001: Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the sea of Galilee. *Environmental Science and Technology*, 35, 292-299.
- Erel, Y., Axelrad, T., Veran, A., Mahrer, Y., Katsafados, P., Dayan, U.; 2002: Transboundary atmospheric lead pollution. *Environmental Science and Technology*, 36, 3230-3233.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Komárek, M.; 2004: ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 311-317.
- Ettler, V.; Komárková, M.; Jehlička, J.; Coufal, P.; Hradil, D.; Machovič, V.; Delorm, F.; 2004: Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions: implications for disposal and weathering in soil Environments. *Chemosphere*, 57, 7, 567-577.
- Ettler V, Vanék A, Mihaljevic M, Bezduška P.; 2005b: Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere*; 58, 1449-1459.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., MacKenzie, A.B., Kirika, A., Bailey-Watts, T.E.; 1996: Stable lead isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. *Environmental Science and Technology*, 30, 3080-3083.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Graham, M.; 1999: The lead content and isotopic composition of British coals and their implications for past and present releases of lead to the UK Environment. *Environmental Geochemical Health*, 21, 257-272.
- Farmer, J.G., Eades, L.J., Graham, M.C., Bacon, J.R.; 2000: The changing nature of the Pb-206/Pb-207 isotopic ratio of lead in rainwater, atmospheric particulates, pine needles and leaded gasoline in Scotland, 1982-1998: *Journal of Environmental Monitoring*, 2, 49-57.
- Faure, G.; 1986: *Principles of Isotope Geology*, John Wiley y Sons, New York.

- Friedland, A.I., A.H. Johnson.; 1985: Lead distribution and fluxes in a high-elevation forest in northern Vermont. *Environmental Quality*, 14, 332-336.
- Friedland, A.I., Craig, E.W., Miller, E.K., Herrick, G.T., Siccama, T.G., Johnson, A.H.; 1992: Decreasing lead levels in the forest floor of the northeastern USA. *Ambio*, 21, 400-403.
- Galloway, I.N., Thornton, I.D., Norton, S.A., Volchok, H.L., McLean, R.A.; 1982: Trace-metals in atmospheric deposition- a review and assessment. *Atmospheric Environment*, 16, 1677-1700.
- Geraldes, M.C, Paula, A.H., Godoy, J.M., Valeriano, C.M.; 2006: Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: evidence for multiple anthropogenic sources. *Journal Geochem. Explor.*, 88, 1-3, 384-388.
- Goyer, R.A.; 1986: Toxic effects of metals. In: Cassarett and Doull's Toxicology. The basic Science of poisons. Klaassen, C.D., M.O Amdur, and J.Doull, (eds.) 3rd ed. McGraw-Hill, New York.
- Grousset, F. E., Quétel, C. R., Thomas, B., Buat-Ménard, P., Donard, O. F. X., Bucher, A.; 1994: Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 28, 1605-1608.
- Gutián Ojea, F.; 1992: Atlas geoquímico de Galicia. Consellería de Industria e Comercio, Dirección Xeral de Industria, Xunta de Galicia.
- Hansmann, W., Koppel V.; 2000: Lead-isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chem. Geol.* 171, 123-144.
- Harlavan, Y., Erel, Y., Blum J.D.; 1998: Systematic changes in lead isotopic composition with soil age in glacial granitic terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 33-46.
- Helland, A., Åberg, G., Skei, J.; 2002: Source dependent behaviour of lead and organic matter in the Glomma estuary, SE Norway: evidence from isotope ratios. *Marine Chemistry*, 78, 2-3, 149-169.
- Hong, S.M., Candelone, I.P., Patterson, C.C., Boutron, C.F.; 1994: Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution 2-millennia ago by greek and roman civilizations. *Science*, 265, 1841-1843.
- Hopper, J.F., Ross, H.B., Sturges, W.T., Barrie, L.A.; 1991: Regional source discrimination of atmospheric aerosols in Europe using the isotopic composition of lead. *Tellus B*, 43B, 45-60.
- Hou, X., Parent, M., Savard, M.M., Tassé, N., Bégin, C., Marion J.; 2006: Lead concentrations and isotope ratios in the exchangeable fraction: tracing soil contamination near a copper smelter. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6, 229-36.
- Jackson, E.P., Williams, P.L., Lanzirrotti, A., Bertsch, P.M.; 2005: Evidence for biogenic pyromorphite formation by the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Environmental Science and Technology*, 39, 5620-5625.
- Johansson, K., Andersson, A., Andersson, T.; 1995: Regional accumulation pattern of heavy metals in lake sediments and forest soils in Sweden. *The Science of the Total Environment*, 160/161, 373-380.
- Johnson, A.H., TG. Siccama, Friedland, A.I.; 1982: Spatial and temporal patterns of lead accumulation in the forest floor in the northeastern United-States. *Environmental Quality*, 11, 577-580.
- Johnson, C.E., TG. Siccama, C.T Driscoll, G.E. Likens, Moeller, R.E.; 1995: Changes in lead biogeochemistry in response to decreasing atmospheric inputs. *Ecol. Appl.*, 5, 813-822.
- Junge, C.E.; 1974: Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. *En Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*; Suffet, I. H., Ed.; Wiley: New York, 1977; Part I, pp 7-26.
- Czeplak, G.; Junge, C. E. *Adv. Geophys*, 18B, 57.
- Kaste, J.M., A.I Friedland, Sturup, S.; 2003: Using stable and radioactive isotopes to trace atmospherically deposited Pb in montane forest soils. *Environmental Science and Technology*, 37, 3560-3567.
- Kaste, J.M.; Bostick, B.C.; Friedland, A.J.; Schroth, A.W.; Siccama, T.G.; 2006: Fate and speciation of gasoline-derived lead in organic horizons of the northeastern USA. *Soil Science Society of America Journal*, 70, 1688-1698.
- Keinonen, M.; 1992: The isotopic composition of lead in man and the Environment in Finland 1966-1987: isotope ratios of lead as indicators of pollutant source. *Science of Total Environment*, 113, 251-268.
- Klaminder, J., Renberg, I., Bindler, R., Emteryd, O.; 2003: Isotopic trends and background fluxes of atmospheric lead in Northern Europe: analyses of three ombrotrophic bogs from south Sweden. *Global Biogeochemistry Cycles*, 17, 1019-1029.
- Klaminder, J., Bindler, R., Emteryd, O., Renberg, I.; 2005: Uptake and recycling of lead by boreal forest plants: Quantitative estimates from a site in northern Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2485-2496.
- Klaminder, J., Bindler, R., Laudon, H., Bishop, K., Emteryd, O., Renberg, I.; 2006: Flux rates of atmospheric lead pollution within soils of a small catchment in northern Sweden and their implications for future stream water quality. *Environmental Science and Technology*, 40, 4639-4645.



- Klaminder, J., Renberg, I., Bindler, R., Appleby, P., Emteryd, O., Grip, H.; 2006: Residence time of lead in the mor layer of boreal forest soils: estimates from North Sweden. *Biogeochemistry*, 78, 31-49.
- Komárek, M., Chrasl, V., Ettler, V., Tluslos, P.; 2006: Evaluation of extraction/digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 1109-1115.
- Kylander, M.E., Weiss, D.J., Martínez Cortizas, A., Spiro, B., García-Sánchez, R., Coles, B.J.; 2005: Refining the pre-industrial atmospheric Pb isotope evolution curve in Europe using an 8000 year old peat core from NW Spain. *Earth Planetary Science Letters*, 240, 467-485.
- Kylander, M., Weiss, D., Peiteado Varela, E., Taboada Rodríguez, T., Martínez Cortizas, A.; 2006: Archiving natural and anthropogenic lead deposition in peatlands. In: *Peatlands, Evolution and Records of Environmental and Climate Changes, Developments in Earth Surface Processes and Landforms*; Martini, I.P., Martínez Cortizas, A., Chesworth, W. Eds., 9, 479-500.
- Kylander, M.E., Martínez-Cortizas, A., Weiss, O.J., Rauch, S.; 2008: Lead penetration and leaching in a complex temperate soil profile. *Environmental Science and Technology*, 42, 3177-3184.
- Kylander, M.E., Weiss, O.J., Kober, B.; 2009: Two high resolution terrestrial records of atmospheric Pb deposition from New Brunswick, Canada, and Loch Laxford, Scotland. *The Science of the Total Environment*, 407, 1644-1657.
- Kylander, M., Klaminder, J., Bindler, R., Weiss, D.J.; 2010: Natural lead isotope variations in the atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 290, 44-53.
- Levin, I., Hessheimer, V.; 1996: Refining of atmospheric transport model entries by the globally observed passive tracer distributions of 85 krypton and sulfur hexafluoride (SF<sub>6</sub>), *Journal Geophysical Research*, 101, 16745-16755.
- Long, L.; 1999: Lead isotopes. En: *Encyclopedia of Geochemistry*; C.P. Marshall, R.W. Fairbridge, Eds. Kluwer Academic Publishers.
- Macías, F., Veiga Vila, A., Calvo de Anta, R.; 1993: Influencia del material geológico y detección de anomalías en el contenido de metales pesados en horizontes superficiales de suelos de la Provincia de A Coruña. *Cuadernos do Laboratorio Xeolóxico de Laxe*, 18, 317-323.
- MacKenzie, A.B., Farmer, J.G., Sugden, C.L.; 1997: Isotopic evidence of the relative retention and mobility of lead and radiocaesium in Scottish ombrotrophic peats. *The Science of the Total Environment*, 203, 115-127.
- Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa, J. C., García-Rodeja, E.; 1997: Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (Northwestern Spain) *Water, Air, and Soil Pollution* 100, 387-403.
- Martínez Cortizas, A.; García-Rodeja, E.; Pontevedra Pombal, X.; Novoa Muñoz, J.C.; Weiss, D.; Cheburkin, A.; 2002: Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *The Science of the Total Environment*, 292, 33-44.
- Martínez Cortizas, A.; Mighall, T.; Pombal, X. P.; Muñoz, J.C.; Varela, E. P.; Rebolo, R. P.; 2005: Linking changes in atmospheric dust deposition, vegetation change and human activities in northwest Spain during the last 5300 years. *Holocene*, 15, 698-706.
- May, T.W., McKinney, G.L.; 1981: Cadmium, lead, mercury, arsenic, and selenium concentrations in freshwater fish, 1976-77. *National Pesticide Monitoring Program. Pesticide Monitoring Journal*, 15(1), 14-38.
- Miller, E.K., Friedland, A.J.; 1994: Lead migration in forest soils: response to changing atmospheric inputs. *Environmental Science and Technology*, 28, 662-669.
- Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T.; 1997: Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: Implications for Pb pollution sources in urban areas. *Environmental Science and Technology*, 31 (8), 2277-2286.
- Monna, F., Loizeau, J.-L., Thomas, B.A., Guéguen, C., Favarger, P.-Y.; 1998: Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53, 9, 1317-1333.
- Monna, F., Hamer, K., Lévêque, J., Saue, M.; 2000: Lead isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *Journal Geochemical Exploration*, 68, 201-10.
- Montaser, A.; 1998: *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: Wiley-VCH.
- Moor, H.C., Schaller, T., Sturm, M.; 1996: Recent changes in stable lead isotope ratios in sediments of lake Zug, Switzerland. *Environmental Science and Technology*, 30, 2928-2933.

- Narbutt, J., Bilewicz, A.; 1998: Gamma emitting radiotracers Ra-224, Pb-212 and Bi-212 from natural thorium. *Applied Radial Isotopes*, 49, 89-91.
- Nriagu, J.O.; 1974: Lead orthophosphates. 4. Formation and stability in environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 887-898.
- Nriagu, J.O.; 1978: The biogeochemistry of lead in the Environment. Biological effects. Elsevier/North-Holland Biomedical Press.
- Nriagu, J.O.; 1996: A history of global metal pollution. *Science*, 272, 223-224.
- Pacyna, J.M.; Graedel T.E.; 1995: Atmospheric Emissions Inventories: Status and Prospects. *Annual Review of Energy and the Environment*, 20, 265-300.
- Pagé, F.; Guillet, B.; 1991: Formation of loose and cemented B horizons in Podzolic soils: evaluation of biological actions from micromorphological features, C/N values and <sup>14</sup>C datings. *Canadian Journal of Soil Science*, 71, 485-494.
- Peiteado Varela, E; Piñeiro Rebolo, R; Martínez Cortizas, A; 2002: Distribución de algunos elementos mayores (K, Ca, Ti, Fe) y traza (Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Br) en dos suelos policíclicos podsólicos. *Edafologia*, 9 (1), 61-84.
- Puchelt, H., Kramar, U., Cumming, G.L., Krstic, D., Nöltner, T.H., Schöttle, M., Schweikle, V.; 1993: Anthropogenic Pb contaminations of soils, southwest Germany. *Applied Geochemistry*, 2, 71-73.
- Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Grousset, F.E.; 1997: Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, B, 52, 177-187.
- Renberg, I.; Wik-Persson, M.; Emteryd, O.; 1994: Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature*, 368, 323-326.
- Renberg, I., Bindler, R., Brännvall, M-L.; 2001: Using the historical atmospheric lead deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *Holocene*, 11, 511-516.
- Renberg, I., Brännvall, M-L., Bindler, R., Emteryd, O.; 2002: Stable lead isotopes and lake sediments - a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history. *The Science of the Total Environment*; 292, 45-54.
- Reuer, M.K., Boyle, E.A., Grant, B.C.; 2003: Lead isotope analysis of marine carbonates and seawater by multiple collector ICP-MS. *Chemical Geology*; 200, 137-153.
- Ribeiro-Filho, M. R.; Siqueira, J. O.; Curi, N.; Simao, J. B. P.; 2001: Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados em solo contaminado, incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. *Revista Brasileira da Ciência do Solo*, 25, 2, 495-507.
- Rosman K.J.R., Chisholm W., Boutron C.F., Candelone J.P., Patterson C.E.; 1994: Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 21 (24), 2669-2672.
- Rosman, K.J.R., Ly, C., Steinnes, E.; 1998: Spatial and temporal variation in isotopic composition of atmospheric lead in Norwegian moss. *Environmental Science and Technology*, 32, 2542-2546.
- Ruby, M.V., Davis, A. Nicholson, A.; 1994: In-situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology*, 28, 646-654.
- Sanchez-Cabeza, J.A., Garcia-Talavera, M., Costa, E., Pena V., Garcia-Orellana, J., Masque, P.; 2007: Regional calibration of erosion radiotracers (Pb-210 and Cs-137): atmospheric fluxes to soils (northern Spain). *Environmental Science and Technology*, 41, 1324-1330.
- Sauve, S.; McBride, M. Hendershot, W.; 1998: Soil solution speciation of lead(II): Effects of organic matter and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 62, 618-621.
- Sauve, S., Martinez, C.E., McBride, M., Hendershot W.; 2000: Adsorption of free lead (Pb<sup>2+</sup>) by pedogenic oxides, ferrihydrite, and leaf compost. *Soil Science Society of America Journal*, 1, 64, 595-599.
- Schaule, B.K., Patterson, C.C.; 1981: Lead concentrations in the Northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth and Planetary Science Letters*, 54, 97-116.
- Schroth, A. W.; Bostick, B.C., Kaste, J.M., Friedland, A.J.; 2008: Lead sequestration and species redistribution during soil organic matter decomposition. *Environmental Science and Technology*, 42, 3627-3633.
- Semlali, R.M., van Oort, E., Denaix, L., Loubet, M.; 2001: Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios. *Environmental Science Technology*, 35, 4180-4188.
- Semlali, R.M., Dessogne, J.B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Navarro, N.; 2004: Modeling lead input and output in soils using lead isotopic Geochemistry. *Environmental Science Technology*, 38, 1513-21.
- Settle, D.M., Patterson, C.C.; 1980: Lead in Albacore: guide to lead pollution in American. *Science* 207, 1167-1176.

- Shotyk, W., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G., Fankhauser, A., Kramers, J.D.; 1996: Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile in Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 145, 1-4, E1-E7.
- Shotyk, W., Weiss, D., Appleby, G., Cheburkin, A. K., Frei, R., Gloor, M., Kramers, J. D., Reese, S., Van der Knaap, W. O.; 1998: History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 14C yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science*, 281, 1635–1640.
- Steinnes, E., Hanssen, J.E., Rambrek, J.P., Vogt, N. B.; 1994: Atmospheric deposition of trace elements in Norway: temporal and spatial trends studied by moss analysis. *Water Air and Soil Pollution*, 74, 121-140.
- Steinnes, E., Friedland, A.I.; 2005: Lead migration in podzolic soils from Scandinavia and the United States of America. *Canadian Journal of Soil Science*, 85, 291-294.
- Steinnes, E., Sjøbakk, T.E., Donisa, C., Brännvall, M.-L.; 2005: Quantification of pollutant lead in forest soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1, 69, 1399-1404.
- Sugden, C.L.; 1993: Isotopic studies of the Environmental chemistry of lead. Edinburgh Research Archive. Materials and Processes PhD thesis collection. <http://hdl.handle.net/1842/294>
- Tessier, A., Campbell, G. C., Bisson, M.; 1979: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851.
- Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L., Banin, A.; 2001: Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2853-2864.
- Thirlwall, M.E.; 2000: Inter-laboratory and other errors in Pb isotope analysis investigated using a 208Pb/204Pb double spike. *Chemical Geology*, 163, 299-322.
- Thirlwall, M.E.; 2001: Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1121-1125.
- Tipping, E., Rieuwerts, I., Pan, G., Ashmore, M.R., Loft, S., Hill, M., Farago, M.E., Thornton, I.; 2003: The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environmental Pollution*, 125, 213-225.
- Trivedi, P., Dyer, I.A., Sparks, D.L.; 2003: Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment. *Environmental Science and Technology*, 37, 908-914.
- Trumbore, S. E.; 2000: Ecological Applications, 10, 399-411.
- Turner, R.S., Johnson, A.H., Wang, D.; 1985: Biogeochemistry of lead in McDonalds branch watershed, New-Jersey pine barrens. *Journal of Environmental Quality*, 14, 305-314.
- Tyler, G.; 1981: Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil. *Water, Air, Soil Pollution*, 15, 353-369.
- Tyler, G.; 2004: Vertical distribution of major, minor and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma*, 119, 277–290.
- Tyler, G.; 2005: Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. *Forest Ecology and Management*, 206, 167–177.
- Verhulst, D., Buekens, A.; 1996: Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces. *Environmental Science and Technology*, 30 (1), 50–56.
- Veron, A.J., Church, T. M.; 1997: Use of stable lead isotopes and trace metals to characterize air mass sources into the eastern North Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, 102, 28049–28058.
- Vile, M.A., Novák, M., Wieder, R.K.; 2000: 200 years of Pb deposition throughout the Czech Rep.: patterns and sources. *Environmental Science and Technology*, 34, 12-21.
- Wada, K.; 1989: Allophane and imogolite. En JB. Dixon et S.B. Weed, edit., *Minerals in Soil Environment*. 2nd edition, Soil Science Society of America, Madison, 1051-1087.
- Wang, E. X., Benoit, G.; 1996: Mechanisms controlling the mobility of lead in the spodosols of a northern hardwood forest ecosystem. *Environmental Science and Technology*, 30, 2211-2219.
- Wang, E.X., Benoit, G.; 1997: Fate and transport of contaminant lead in spodosols: A simple box model analysis. *Water Air Soil Pollution*, 95, 381-397.
- Watmough, S.A., Hutchinson, T.E.; 2004: The quantification and distribution of pollution Pb at a woodland in rural south central Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, 128, 419-428.
- Wedepohl, K.H.; 1995: The composition of the continental-crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.
- Weiss, D.; Cheburkin, A. K.; Shotyk, W.; Gloor, M.; 1998: Determination of Pb in the ash fraction of plants and peats using the Energy dispersive Miniprobe Multielement Analyser (EMMA). *Analyst*, 123, 2097-2102.

- Weiss, D. J.; Kober, B.; Dolgoplova, A.; Gallagher, K.; Spiro, B.; Le Roux, G.; Masan, T. F. D.; Kylander, M.; Coles, B.J.; 2004: Accurate and precise Pb isotope ratio measurements in Environmental samples by MC-ICP-MS. *Mass Spectrometry*, 232, 205-215.
- Wetmore, A.; 1919: Lead poisoning in waterfowl. U.S. Department of Agriculture Bulletin, 793, 12.
- Wong, P.T.S., Silverberg, B.A., Chau, Y.K., Hodson, P.V.; 1978: Lead and the aquatic biota. En *The biogeochemistry of lead in the Environment. Part B: Biological effects*, J.O. Nriagu, Ed. 279- 342.
- Woodhead, J.D., Volker, F., McCulloch, M.T.; 1995: Routine lead isotope determinations using a lead-207-lead-204 double spike: a long-term assessment of analytical precision and accuracy. *Analyst*, 120, 35-9.
- Xie, Q., Kerrich, R.; 2002: Isotope ratio measurement by hexapole ICP-MS: mass bias effect, precision and accuracy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 69-74.



Capítulo 3. **Composición de la materia orgánica del suelo ACB-I  
y su relación con la podzolización.**



## ÍNDICE

3.1. INTRODUCCIÓN	113
3.1.1. Materia orgánica del suelo	113
3.1.2. Materia orgánica en podzoles	113
3.1.3. Objetivos	115
3.2. MATERIAL Y MÉTODOS	117
3.2.1. Características generales de los suelos estudiados.	117
3.2.2. Composición de la materia orgánica.	117
3.2.3. Estudio estadístico	118
3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	119
3.3.1. Composición química de la materia orgánica de ACB-I	119
3.3.1.1. FRACCIÓN LIPÍDICA	119
N-ALCANOS Y N-ALQUENOS	119
N-ALCANOS/N-ALQUENOS de cadena ramificada	120
N-ALQUILBENCENOS	120
ÁCIDOS GRASOS	122
N-METILCETONAS	122
FITADIENOS	122
3.3.1.2. FRACCIÓN AROMÁTICA	122
FENOLES	122
BENCENOS	123
COMPUESTOS POLIAROMÁTICOS	123
3.3.1.3. POLISACÁRIDOS	124
LEVOAZÚCARES	124
FURANOS	124
3.3.1.4. LIGNINAS	125
3.3.1.5. COMPUESTOS NITROGENADOS	125
3.3.1.6. ESTEROIDES Y TRITERPENOIDES	126
3.3.1.7. OTROS COMPUESTOS	126
3.3.1.8. COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS	126
3.3.2. Análisis estadístico por componentes principales.	127
3.3.3. Análisis por componentes principales de la matriz transpuesta.	130
3.3.4. Relación de las sustancias orgánicas con la movilización e inmovilización de metales.	131
3.3.5. Hipótesis edafogenética	134
3.3.6. Influencia de la composición de la materia orgánica sobre su acumulación en el horizonte spódico	135
3.3.7. Relación entre la composición de la materia orgánica y la dinámica del plomo	136
3.4. CONCLUSIONES	139
Referencias bibliográficas utilizadas.	141





### 3.1. INTRODUCCIÓN

#### 3.1.1. *Materia orgánica del suelo*

La materia orgánica del suelo (MOS) se compone de gran variedad de materiales de origen vegetal, animal y microbiano (Schnitzer y Khan, 1972; Stevenson, 1994). Su degradación y transformación, junto con los aportes de materia orgánica fresca, producen un sistema de gran complejidad. La comprensión de los procesos de transformación de la MOS (mineralización y humificación) frecuentemente se complica aún más, debido a la incertidumbre acerca de los antecedentes genéticos del suelo y la complejidad o desconocimiento de la historia de la vegetación y otros aportes (Buurman y Nierop, 1999; Nierop, 1999). Los llamados compuestos húmicos son los productos resintetizados microbiana y químicamente a partir de los residuos orgánicos frescos. Según Piccolo (2002) estas sustancias húmicas son asociaciones supramoleculares compuestas de moléculas heterogéneas y relativamente pequeñas que proceden de la degradación y descomposición de material biológico muerto.

Hasta hace poco, la mayoría de los estudios de caracterización química de la materia orgánica se centraron en las fracciones extraíbles del humus, sin la posibilidad de profundizar a nivel molecular debido a la carencia de técnicas analíticas adecuadas. Los fraccionamientos basados en separaciones físicas y/o extracciones químicas secuenciales, junto con métodos espectroscópicos como FTIR o NMR, que permiten estudiar los principales grupos funcionales de la materia orgánica, o las técnicas pirolíticas combinadas con métodos de separación y detección de compuestos, han aportado nuevos puntos de vista y un mayor conocimiento de la composición y formación de la materia orgánica del suelo. En concreto, las técnicas pirolíticas (degradación térmica anaeróbica) han servido en los últimos años para caracterizar la composición química de ligninas, polisacáridos, sustancias húmicas, etc. (Genuit *et al.*, 1987; van der Kaaden *et al.*, 1983; Sáiz-Jiménez y De Leeuw, 1986; Sáiz-Jiménez, 1994). Mediante la pirólisis de las muestras, las macromoléculas que componen la materia orgánica se dividen en fragmentos más pequeños, aumentando así su capacidad para atravesar una columna cromatográfica. La movilidad de cada compuesto depende de su punto de ebullición, de la presión de vapor y las interacciones con la columna. Al final de la misma se acopla un espectrómetro de masas, que determina la relación masa/carga ( $m/z$ ) de los productos, mediante el cual los compuestos pueden ser identificados. Esta combinación GC/MS permite, de esta manera, la identificación de los fragmentos pirolizados y su posterior traducción en sus precursores macromoleculares.

En estudios sobre la MOS utilizando estas técnicas, se detectaron la mayoría de las principales clases de compuestos y de biomacromoléculas que se encuentran en las sustancias húmicas (como productos principales o secundarios), lo que indica que esta técnica es capaz de proporcionar información general sobre mezclas complejas de compuestos o materiales (Sáiz-Jiménez y De Leeuw, 1987; Tegelaar *et al.*, 1989). En general los productos de la pirólisis de biocomponentes como polisacáridos, proteínas, ligninas, lípidos y otros, son muy diferentes de las unidades de partida. En la interpretación de resultados es necesario tener en cuenta que la pirólisis no sólo produce fragmentación, sino también cambios en los grupos funcionales de la MOS (descarboxilización, pérdida de grupos funcionales con nitrógeno, etc.), ciclización, condensación, etc. (p.ej. Sáiz-Jiménez, 1994, 1995). Por ejemplo, la pirólisis de celulosas da como resultado furanos, piranonas, anhidroazúcares y fenoles. Los ácidos grasos pueden ser descarboxilados durante la pirólisis, especialmente en presencia de fases minerales, y formar alcanos y alquenos. Así, en los productos de pirólisis de la MOS se identifican principalmente alcanos y alquenos mientras que los ácidos grasos aparecen sólo en pequeñas proporciones (Sáiz-Jiménez, 1994a). Sáiz-Jiménez (1994) sugirieron que los alquilbencenos derivan de reacciones durante la pirólisis de triglicéridos de ácidos grasos insaturados en presencia de azufre. Los nitrilos pueden proceder de la reacción de ácidos grasos de cadena larga con compuestos nitrogenados presentes en la MOS (van Bergen *et al.*, 1998).

Adicionalmente, existen otras dificultades en la detección de compuestos, que impiden que la Py-GC/MS pueda considerarse una técnica cuantitativa, como la evaporación de los compuestos no poliméricos volátiles a temperaturas elevadas, la formación de alquitrán y carbón a través de recondensaciones y recombinaciones de productos de pirólisis que no llegan ser detectados, la resistencia de ciertos compuestos orgánicos a la pirólisis a las temperaturas habitualmente empleadas (Sáiz-Jiménez y De Leeuw, 1986), o las dificultades de separación de los compuestos más polares en las columnas cromatográficas no polares, que son las de uso más frecuente. Por lo tanto, la interpretación de la naturaleza química de biomacromoléculas complejas, en particular de la MOS, a partir de la información proporcionada por la identificación y cuantificación de productos de pirólisis es difícil y está sometida a cierta subjetividad.

#### 3.1.2. *Materia orgánica en podzoles*

Los podzoles son el único tipo de suelos que presentan claras evidencias de iluviación de materia orgánica (IUSS- World Reference Base for Soil Resources). Se caracterizan por una secuencia típica de horizontes: un horizonte superficial H u O y/o un horizonte mineral A, un E eluvial blanquecino y un B de color oscuro de origen iluvial (Bh, Bhs o Bs), con acumulación de Al y/o Fe con cantidades variables de materia orgánica (Wilcken *et al.*, 1997; Soil Survey Staff, 1999; van Breemen y Buurman, 2002). Muchos autores consideran que el transporte de Al y Fe como complejos orgánicos es el mecanismo dominante en la eluviación en podzoles (Lundström *et al.*, 2000a; van Breemen y Buurman, 2002), aunque aún existe controversia acerca de los mecanismos concretos. Las teorías actuales para explicar el proceso de podzolización se pueden resumir en dos tendencias, como se explica con más detalle en el Capítulo 1. La primera de ellas asume la formación y transporte de complejos de ácidos orgánicos con Al y/o Fe. La inmovilización en el horizonte iluvial se produciría, bien por precipitación/adsorción de complejos organometálicos (debida a la disminución de carga negativa causada por el incremento de la saturación de la capacidad de complejación de los ácidos durante su migración), o bien por degradación microbiana de los complejos orgánicos durante la migración, seguida de la precipitación de fases inorgánicas de Al y Fe (Lundström *et al.*, 2000b) y posterior adsorción de materia orgánica a estas superficies inorgánicas. La otra tendencia prescinde del papel de los compuestos orgánicos como agentes en el mecanismo de eluviación, y asume que el transporte de Al se produce mediante la formación y migración de sales inorgánicas de (proto-)imogolita, que precipita en el horizonte B spódico. La acumulación de materia orgánica se produciría posteriormente, debido a la adsorción de sustancias orgánicas a estas superficies inorgánicas previamente precipitadas (Anderson *et al.*, 1982; Farmer y Lumsdon, 2001). Recientemente, Buurman y Jongmans (2002, 2005) puntualizaron que la materia orgánica procedente de la degradación de raíces *in situ* puede ser relevante en la acumulación orgánica en los horizontes B de podzoles bien drenados. Los estudios micromorfológicos llevados a cabo por estos autores pusieron en evidencia la presencia de materia orgánica tanto monomórfica (recubrimientos) como polimórfica (pellets o agregados) en estos horizontes iluviales. La materia orgánica monomórfica consiste en recubrimientos amorfos sobre arenas, agregados y poros, iluviada desde los horizontes superficiales, en tanto que la materia orgánica polimórfica está directamente relacionada con la descomposición de raíces (Buurman y Jongmans, 2002).

Las características químicas de la materia orgánica de podzoles han sido ampliamente estudiadas por diversos métodos, tanto en muestras sin tratar como tras extracciones químicas de ácidos húmicos y fúlvicos (p.ej. Bravard y Righi, 1991), o fraccionamientos por tamaño de partícula o densidad (p.ej. Schmidt *et al.*, 2000). Recientemente, se han llevado a cabo estudios de la composición molecular mediante el uso de pirólisis y espectrometría de masas (p.ej. Beyer, 1996; Buurman *et al.*, 2005), lo que ha constituido un importante avance en el conocimiento de las propiedades de la MOS de podzoles. Skjemstad *et al.*, (1992), mediante el uso de técnicas pirolíticas, encontraron que los horizontes Bh contienen más cadenas aromáticas que los horizontes más profundos, mientras que en los Bhs y Bs predominan las alifáticas procedentes de exudados radiculares. Sorge *et al.* (1994) estudiaron la materia orgánica total y las fracciones separadas por tamaño de partícula del horizonte Bh de un podzol boreal. En el suelo total y las fracciones tamaño limo y arcilla, la MOS contenía lípidos, compuestos alquilaromáticos y carbohidratos, así como ligninas intactas y microbianamente alteradas. En la fracción arena, sin embargo, se detectaron mayores abundancias relativas de carbohidratos, fenoles y monómeros de ligninas, que son productos de pirólisis característicos de la materia orgánica relativamente fresca. Posteriormente, Schulten y Sorge (1995) analizaron ese mismo horizonte Bh mediante técnicas pirolíticas con metilación previa de las muestras (Py-GC/MS-TM) y obtuvieron información adicional acerca de ácidos (di)carboxílicos, fenoles sustituidos, benzenodíoles y benzenotrioles, ácidos fenólicos y amidas. Schulten *et al.* (1996), utilizando esta misma metodología, identificaron un amplio rango de metil-ésteres de ácidos aromáticos y alifáticos en un podzol de Nueva Zelanda. Simpson *et al.*, (1997) compararon la química de horizontes Ah y Bh en podzoles irlandeses y encontraron en los Bh bajos contenidos totales de azúcares, aunque una alta proporción de los mismos procedía de microorganismos, con respecto a los Ah. Los contenidos de cadenas alifáticas encontrados en los horizontes Bh fueron mayores que los de los horizontes Ah. Los autores concluyeron que existe una diferencia considerable entre la composición química de los ácidos húmicos de los dos horizontes, ya sea generada con anterioridad al transporte o tras la deposición. Wilcken *et al.* (1997) encontraron, en los horizontes spódicos de podzoles alemanes, una acumulación de lípidos de cadena larga, esteroides, carbohidratos, ligninas y alquil-aromáticos, que fue atribuida a aportes de materia orgánica iluviada.

Otros estudios acerca de la composición química de la materia orgánica de varios podzoles europeos (Nierop, 1998; Nierop y Buurman 1999a, 1999b; Buurman *et al.*, 2005), en combinación con observaciones micromorfológicas (Buurman y Jongmans, 2005), mostraron que la MOS de los horizontes B de podzoles con un cierto grado de saturación hídrica e intrazonales, predomina la materia orgánica iluviada. En cambio, en podzoles bien drenados y boreales está dominada por

compuestos orgánicos derivados de raíces, aunque la iluviación de compuestos orgánicos no deja de ser un proceso importante en la podzolización. La materia orgánica derivada de raíces y la precipitada desde la disolución tienen una composición química diferente. En podzoles incipientes en Holanda Nierop y Buurman (1999a) encontraron que la fracción orgánica soluble estaba compuesta, principalmente, por lignocelulosa y proteínas. En podzoles bien desarrollados, la materia orgánica iluviada parece ser más rica en fenoles, metilfenoles, piridinas y pirroles y productos derivados de polisacáridos (como ácido acético o metilfuranos) que la materia orgánica derivada de raíces, que tienen una composición predominantemente alifática (Nierop y Buurman, 1999b; Buurman y Jongmans 2005). Según estos autores, la composición de la MOS de horizontes B de podzoles hidromórficos se asemeja a la de la materia orgánica disuelta, de acuerdo con los estudios sobre C orgánico disuelto de Gadel *et al.*, (2000). No obstante, las observaciones de Kaiser *et al.*, (2002) indican una fuerte estacionalidad en la composición química de la materia orgánica en disolución. Según Buurman *et al.* (2008), los horizontes E, generalmente empobrecidos en compuestos orgánicos, están relativamente enriquecidos en compuestos recalcitrantes alifáticos, lo que indica una degradación selectiva de aquellos menos estables.

No obstante a todas estas investigaciones, la composición de la MOS y el rol de los diferentes compuestos en los mecanismos de podzolización no están claros. La composición química final de la materia orgánica depende de la naturaleza y cantidad de los aportes combinada con el balance humificación-mineralización, que a su vez depende de las condiciones bajo las que se desarrollan los suelos. La temperatura, el pH, el tipo de cubierta vegetal, el material de partida, las condiciones hidrológicas, las actividades humanas, etc., influyen en los procesos de mineralización y humificación, mediante mecanismos como la protección ante la degradación por complejación de metales y/o la acumulación de compuestos orgánicos recalcitrantes, como alifáticos y aromáticos (Buurman y Jongmans, 2005; Buurman *et al.*, 2005, 2007b). Por lo tanto, las diferencias genéticas necesariamente deben reflejarse en la composición de la materia orgánica, tanto en los horizontes eluviales como en los de acumulación.

Los ACB son podzoles de la zona templada, desarrollados sobre materiales de partida pobres en nutrientes y con pH bajo. En estos suelos, la acumulación en los horizontes spódicos parece depender de la iluviación de complejos organometálicos y su precipitación en los spódicos, bien por saturación de las posiciones de adsorción con iones metálicos o bien por adsorción a superficies inorgánicas, con la consiguiente acumulación de materia orgánica.

### 3.1.3 Objetivos

En este capítulo se aborda el estudio de la composición química de la MOS del suelo ACB-I mediante pirólisis-GC/MS. El objetivo es profundizar en el conocimiento de la composición y estructura molecular de su materia orgánica y estudiar su papel en el proceso de podzolización, contrastando los resultados obtenidos con la hipótesis sobre la movilización de metales en este suelo discutida en el Capítulo 1 y con los resultados sobre movilización e inmovilización de Pb del Capítulo 2. Dado que los resultados de los análisis mediante Py-GC/MS producen una enorme cantidad de datos que son difíciles de comprender y correlacionar, se utilizó el análisis por componentes principales (PCA) como herramienta de análisis estadístico mediante la que poder manejar el conjunto de datos, identificar las similitudes y diferencias entre subpoblaciones, y facilitar la discusión de resultados.



## 3.2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 3.2.1. Características generales de los suelos estudiados.

La localización, las condiciones edafogenéticas y los procedimientos analíticos que se utilizaron para la caracterización química general y el fraccionamiento de Al, Fe y Si de ACB-I, se explican con detalle en el Capítulo 1.

### 3.2.2. Composición de la materia orgánica.

Se seleccionaron 16 muestras del suelo ACB-I, (Tabla 3.1), que se consideraron representativas de la horizonación del mismo y, por tanto, del proceso de podzolización, para estudiar la composición química de su materia orgánica mediante pirólisis-GC/MS. Se analizó también una muestra de hojarasca de este suelo (ACB-I-0), con el objeto de conocer la composición de los aportes vegetales desde la superficie.

Tabla 3.1. muestras analizadas con pirólisis GC/MS.

Muestra	Horizonte	% C	% N	pH	Alp	Fep
ACB-I-0	hojarasca (O)	-----	-----	-----	-----	-----
ACB-I-1	A	6.00	0.31	3.88	0.10	0.08
ACB-I-2	A	3.69	0.20	4.08	0.11	0.10
ACB-I-3	A	4.66	0.25	3.89	0.16	0.08
ACB-I-4	A	3.80	0.20	3.97	0.10	0.04
ACB-I-5	A	1.78	0.12	4.25	0.05	0.02
ACB-I-6	E	1.00	0.11	4.24	0.04	0.02
ACB-I-7	E	0.76	0.03	4.34	0.03	0.02
ACB-I-8	E	0.74	0.05	4.12	0.03	0.01
ACB-I-9	E	0.48	0.03	4.65	0.02	0.01
ACB-I-10	E	0.33	0.03	4.24	0.02	0.01
ACB-I-12	E	2.03	0.11	4.26	0.15	0.16
ACB-I-13	E/Bh	3.38	0.12	4.13	0.33	0.84
ACB-I-14	Bh	3.29	0.12	4.43	0.61	2.64
ACB-I-15	Bh	2.05	0.08	4.63	0.52	1.22
ACB-I-17	Bhs	1.80	0.07	4.60	0.57	0.61
ACB-I-20	Bhs	1.27	0.11	4.76	0.41	0.43

Las muestras, tamizadas por una malla de 2 mm, molidas hasta un tamaño de partícula <50  $\mu\text{m}$  y homogeneizadas, se midieron mediante pirólisis-GC/MS en un pirolizador con filamento de platino Pyroprobe 5000 (Chemical Data Systems, Oxford, EEUU) acoplado a un cromatógrafo de gases 6890N y un espectrómetro de masas 5975B (Agilent Technologies, Palo Alto, EEUU). Aproximadamente 1 mg de cada una de las muestras se introdujo en un tubo de cuarzo pulido relleno con lana de vidrio y se pirolizó a 650 °C durante 5 segundos (incremento de temperatura de 10 °C/ms). La pirólisis se llevó a cabo pocos segundos después de la introducción de las muestras en la interfaz del pirolizador, para minimizar la desorción térmica y la degradación previa a la pirólisis. La interfaz del pirolizador y la entrada al cromatógrafo (modo splitless) se fijaron a una temperatura de 325 °C y 320 °C, respectivamente. La temperatura del horno del cromatógrafo aumentó 7 °C por minuto, con una temperatura final de 320 °C durante 10 minutos. La línea de transferencia GC/MS se fijó a una temperatura de 320°C, la fuente iónica (energía de ionización IE=70 eV) a 230 °C y el detector cuadrupolo a 150 °C, midiendo fragmentos en un rango  $m/z$ =45-500. El cromatógrafo tiene una columna no polar tipo HP-5MS 5% fenil, 95% dimetilpolisiloxano (longitud de 30 m; diámetro interno de 0.25 mm; grosor de la película de 0.25  $\mu\text{m}$ ). El gas portador fue el He, con un flujo constante de 1 ml/min. En el Apéndice I se muestran los cromatogramas obtenidos.

La identificación de los compuestos detectados en el espectrómetro de masas se realizó utilizando la librería NIST 05 y literatura ampliamente contrastada sobre Py-GC/MS (Sáiz-Jiménez y De Leeuw, 1986; Nierop y Buurman, 1998, 1999; Nierop *et al.*, 2001; Buurman *et al.*, 2005). La relación de los compuestos identificados se detalla en el Apéndice II. Se calcularon las contribuciones relativas individuales de los productos de pirólisis a partir del área de los dos picos dominantes o característicos de cada compuesto, mediante el software MASSLAB (Mass Spectrometry Data Handling System, 1.2.7).

La suma de las áreas de todos los compuestos cuantificados, que representa >99% de la corriente iónica total, se considera el 100% (área total cuantificada, ATC) a partir del cual se calculó la cantidad relativa de cada producto de pirólisis. Es necesario enfatizar que estas cantidades relativas representan la abundancia de cada producto y no el porcentaje sobre el peso de la muestra. No obstante, esto no impide la comparación entre muestras y los cambios en las abundancias relativas de los fragmentos detectados pueden ser interpretados de la misma forma que los resultados obtenidos mediante otras técnicas de cuantificación.

### **3.2.3 Estudio estadístico**

Los datos obtenidos en la cuantificación se trataron estadísticamente mediante análisis factorial por componentes principales (PCA) con el objetivo de reconocer patrones de variación comunes de los compuestos en las muestras, por lo tanto, con la profundidad. Se incluyeron 189 variables, correspondientes a las abundancias relativas de los compuestos orgánicos identificados y cuantificados en los 17 casos, que son las muestras analizadas del suelo ACB-I. El software utilizado fue SPSS17. En este análisis se obtuvieron 13 factores con un autovalor mayor que 1, pero para la discusión de resultados se tomaron sólo los cinco primeros factores, que explican el 85.9% de la varianza total. Se consideraron representativas en cada factor las variables con un coeficiente de carga en el factor de al menos 0.5 (es decir, al menos el 25% de la varianza del compuesto está asociada a un componente principal).

No obstante al valor descriptivo de este análisis, su significación estadística se encuentra limitada por el bajo número de muestras con respecto al de variables, por lo que su utilización no deja de tener un carácter exploratorio. Dado que los valores obtenidos en la cuantificación son abundancias relativas al área total cuantificada, que se considera representativa del 100% de la corriente iónica, es matemáticamente correcto llevar a cabo el análisis de componentes principales de la matriz transpuesta de los datos, es decir con 17 variables y 189 casos, que corresponden a las 17 muestras del suelo ACB-I y los 189 compuestos identificados, respectivamente. De este modo se consigue que el número de casos sea muy superior al de variables y, por lo tanto, que el análisis por componentes principales sea estadísticamente significativo. No obstante, los resultados obtenidos deben ser discutidos desde una perspectiva diferente, en la que los factores son la expresión de la semejanza en la composición molecular de la MOS de las muestras. Se utilizó, en este caso, una rotación Varimax (con normalización de Kaiser), buscando maximizar la suma de las varianzas de los factores de carga al cuadrado, con el mínimo número de variables asociadas al factor. Se obtuvieron dos factores principales con un autovalor mayor que 1, que explican el 89.5% de la varianza y se consideraron significativas en cada factor las variables con un coeficiente de carga mayor que 0.5. Adicionalmente, se llevó a cabo un análisis de correlación entre las abundancias relativas de los tipos de compuestos identificados y los resultados del fraccionamiento de Fe, Al y Si discutidos en el Capítulo 1 y de concentraciones y composición isotópica del Pb descritos en el Capítulo 2.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.1. Composición química de la materia orgánica de ACB-I

En el Apéndice I se muestran los pirogramas de las 17 muestras analizadas del suelo ACB-I. Con el objetivo de facilitar la interpretación de los resultados, los 189 productos de pirólisis cuantificados (Apéndice II) se agruparon de acuerdo a su estructura molecular y/o el biocomponente del que proceden, en los siguientes 15 grupos: n-alcanos/n-alquenos, n-alcanos/n-alquenos de cadena ramificada, n-alkilbencenos, n-ácidos grasos, n-metilcetonas, fitadienos, fenoles, bencenos, compuestos poliaromáticos, marcadores de carbohidratos intactos, furanos, metoxifenoles, compuestos nitrogenados, esteroides/triterpenoides y "otros" compuestos. En la figura 3.1 se representa la contribución de cada uno de los grupos de compuestos a cada muestra. En general, la mayor abundancia de marcadores de carbohidratos, furanos, ácidos grasos y productos de pirólisis de ligninas se encuentra en las muestras que corresponden al horizonte A y la parte superior del E. En el horizonte E se da la mayor abundancia de n-alcanos/n-alquenos (incluyendo los ramificados) y alkilbencenos de todo el suelo. Las abundancias de bencenos y compuestos poliaromáticos aumenta con la profundidad y las mayores proporciones de estos compuestos se encuentran en el horizonte spódico (Bh y Bsh). También los compuestos nitrogenados son más abundantes en la parte inferior del suelo. Los esteroides y triterpenoides son escasos, aunque se encuentran en cantidades relevantes en la muestra ACB-I-7 y, en menor medida en la muestra más superficial (O) donde también se detectan cantidades reseñables de fitoles. Los fenoles son relativamente abundantes en todo el suelo. La variabilidad dentro de cada uno de estos grupos se describe con más detalle a continuación.

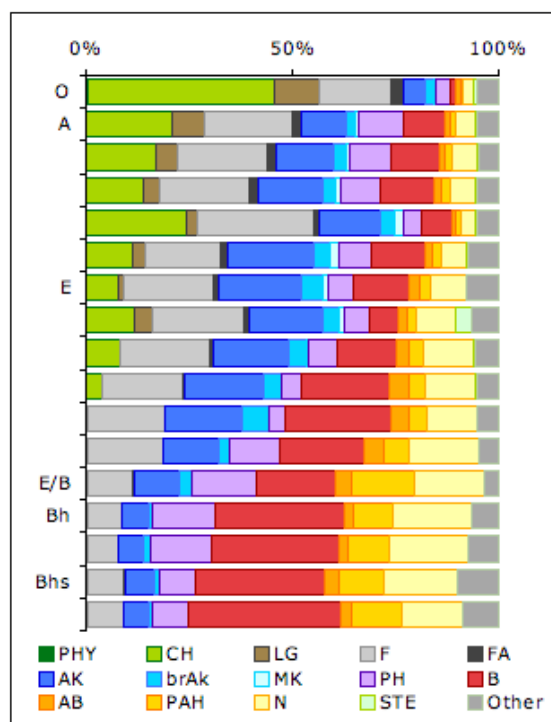


Figura 3.1. Abundancias relativas al 100% del área total cuantificada (ATC) de los 15 grupos de biocomponentes

##### 3.3.1.1. FRACCIÓN LIPÍDICA

La fracción lipídica incluye diversos alquenos ( $n:1$ ,  $C_9$ - $C_{31}$ ) y alcanos ( $n:0$ ,  $C_{10}$ - $C_{33}$ ) con cadenas lineales y ramificadas, ácidos grasos, metilcetonas y fitadienos.

##### N-ALCANOS Y N-ALQUENOS

Los pares n-alcano/n-alqueno suponen el  $13.8 \pm 5.3\%$  del área total cuantificada (ATC). Son los compuestos predominantes en la fracción lipídica de la materia orgánica. Su abundancia aumenta con la profundidad en el horizonte A (figura 3.2), desde 10 a 20%, y se mantiene próxima a este valor en el horizonte E. En el horizonte B su abundancia disminuye con la profundidad, hasta 5-10%. Esta variación probablemente responde a la degradación selectiva de la biomasa no lipídica (polisacáridos, ligninas, etc.) y marcadores de lípidos relativamente intactos (principalmente ácidos grasos, pero también esteroides/triterpenoides, n-metilcetonas y fitadienos), con la consecuente acumulación relativa de compuestos recalcitrantes (Buurman *et al.*, 2005, 2007a) en las muestras del horizonte E. Otra posible causa de la distribución de alcanos y alquenos puede ser una creciente contribución de biomasa procedente de raíces, que aumentaría con la profundidad. De hecho, la fracción tierra fina presentó abundantes raíces finas y medianas en los horizontes A y E. La abundancia elevada del  $C_{22}$ -alcano refuerza esta interpretación (Nierop *et al.*, 1999). Sin embargo, con los datos de que disponemos no es posible discriminar si la abundancia de estos compuestos proviene de lípidos selectivamente preservados, es decir, de la biodegradación preferente de los demás biocomponentes, o de aportes de materia radicular. Para conseguir diferenciar entre ambas fuentes es necesario el uso de un agente de derivatización previo a la pirólisis



(*thermally assisted hydrolysis and methylation-TM-GC/MS*), que impide que se pierda el grupo carboxilo durante la pirólisis, y de esta forma se puedan reconocer los ácidos grasos producto de la pirólisis de lípidos de raíces. Esta técnica se intentará abordar en siguientes fases de esta investigación.

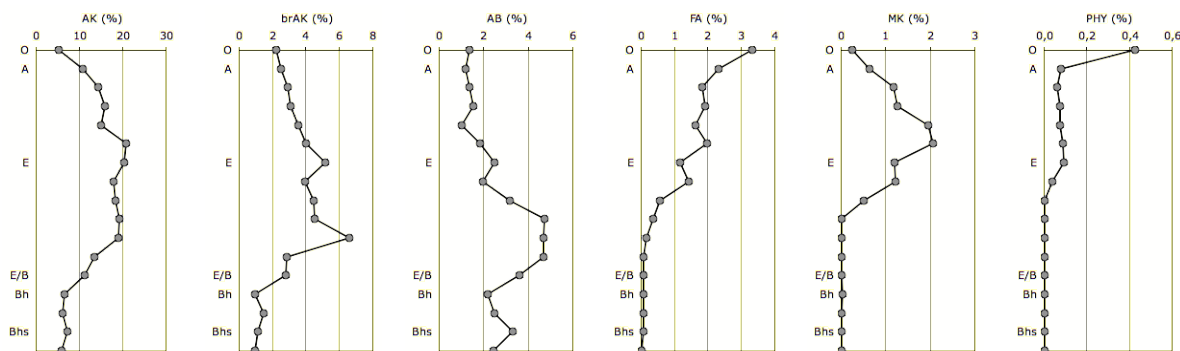


Figura 3.2. Variación con la profundidad de la abundancia relativa de productos procedentes de lípidos, de izquierda a derecha: n-alcenos/n-alquenos (AK), alcanos y alquenos de cadena ramificada (brAK), n-alquilbencenos (AB), ácidos grasos (FA), n-metilcetonas (MK) y fitadienos (PHY).

Los alcanos y alquenos identificados corresponden a cadenas de entre 9 y 33 átomos de C ( $C_9$ - $C_{33}$ ). Su distribución en relación al ATC se muestra en la figura 3.3. Los de cadenas más largas son más abundantes en el horizonte A y en la parte superior del E. En investigaciones en podzoles de la zona templada, Buurman *et al.* (2005, 2007a) adscriben estos compuestos a materia orgánica fresca de origen vegetal. La longitud media de las cadenas tiende a disminuir con la profundidad, expresando bien el efecto de la biodegradación de las cadenas más largas, como ha sido interpretado comúnmente en suelos y turbas, una producción específica de microorganismos (Buurman *et al.*, 2006 y 2007), o bien el acortamiento de las cadenas alifáticas inducido por minerales durante la pirólisis. La parte inferior del horizonte E tiene las mayores abundancias de estos compuestos de cadena corta ( $n < 20$ ), coincidiendo con las concentraciones de metales más bajas del suelo, por lo que esta última opción no resulta verosímil. La baja proporción de n-alcenos/n-alquenos en el horizonte B parece indicar que sus precursores no se encuentran implicados en los procesos de eluviación/iluviación durante la podzolización, como se discutirá más adelante.

Los alcanos impares dominan en el rango  $C_{24}$ - $C_{31}$ , lo que sugiere un origen vegetal, pero el dominio de los pares es evidente en el rango  $C_{10}$ - $C_{23}$ . Esto ha sido observado en otros suelos cuya materia orgánica mostró estar fuertemente degradada e interpretado como consecuencia de un alto componente microbiano, que es compatible con un alto nivel de degradación (Buurman *et al.*, 2009). Normalmente, si los n-alcenos y n-alquenos tienen una distribución similar, se considera que proceden de una sola fuente común, como biopolímeros de plantas (cutanos y suberanos). En el caso del suelo ACB-I, la abundancia de alcanos no es análoga a la abundancia de alquenos, por lo que parecen derivados o de la descomposición diferencial de biopolímeros derivados de plantas, o responden a una adición específica de origen microbiano.

#### N-ALCANOS/N-ALQUENOS de cadena ramificada

Son los análogos no lineales de los dobles n-alcano/n-alqueno. Los n-alcenos, saturados, se encuentran en mayor abundancia que los n-alquenos, no saturados. La variación con la profundidad de estos compuestos, que suponen el  $3.1 \pm 1.6\%$  del ATC puede estar relacionada con impacto térmico natural (Wiesenberg *et al.*, 2009) o artificial (Sáiz Jiménez, 1994). La mayoría de los compuestos de este grupo mostraron su abundancia máxima en la parte inferior del horizonte E, (figura 3.2) lo que puede ser indicativo de la presencia de materia orgánica modificada térmicamente en este horizonte. Otra posibilidad es que sean productos de la degradación microbiana de las cadenas lineales o biomasa carbonizada. La longitud de cadena de estos compuestos es difícil de establecer, en este suelo probablemente varía entre  $C_{10}$  y  $C_{20}$ .

#### N-ALQUILBENCENOS

Se detectaron cantidades apreciables de  $C_4$ - $C_{21}$ -alquilbencenos, que son productos de la pirólisis de material carbonizado o de la ciclización de ácidos grasos descarboxilados (Sáiz-Jiménez, 1994). En conjunto contribuyen al ATC en un  $2.6 \pm 1.2\%$ .

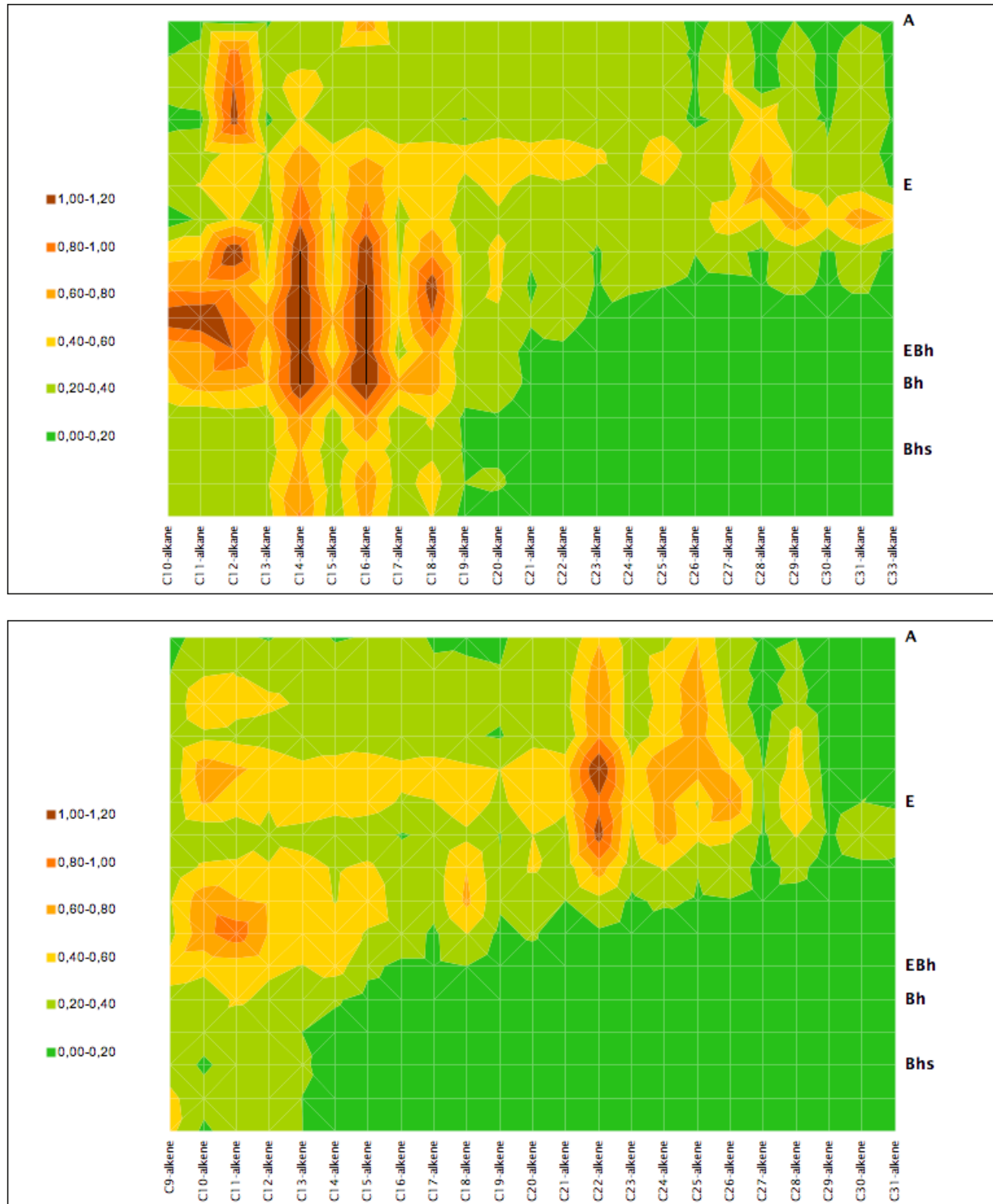


Figura 3.3. Mapa de distribución de las cadenas alifáticas por el número de C de las cadenas alifáticas (eje horizontal). Los colores representan el porcentaje sobre el total del área cuantificada (TPQA) en las muestras (eje vertical).

El C<sub>22</sub>-alquilbenceno, a pesar de ser identificado entre los productos de pirólisis, no pudo ser cuantificado. Las abundancias más altas de estos compuestos se dan en la parte inferior del horizonte E, de forma similar a la de los alcanos y alquenos ramificados (figura 3.2). Esto sugiere que estos compuestos tienen origen en la ciclización de cadenas alifáticas no ramificadas modificadas térmicamente (Sáiz-Jiménez, 1995; Kaal *et al.*, 2008). Sáiz-Jiménez, (1995) observó la formación de n-alquilbencenos durante la pirólisis, a partir de ácidos grasos y en presencia de S. La ciclización inducida por metales

es una explicación poco verosímil, dada la escasa abundancia de metales en estas muestras. En cambio, en las muestras del horizonte spódico, con un alto contenido de metales, la probabilidad de una severa ciclización inducida por metales es grande y, sin embargo, la abundancia de alquilbencenos es baja.

### ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos contribuyen sólo un  $0.9 \pm 0.9\%$  al ATC. La longitud de las cadenas de los ácidos grasos detectados va desde  $C_{14}$  a  $C_{22}$ , con un fuerte dominio de las cadenas pares sobre las impares en todas las muestras, lo que se considera indicativo de origen vegetal. Su abundancia disminuye rápidamente con la profundidad en la parte superior del horizonte E hasta valores muy bajos en la parte inferior e indetectables en el horizonte B, debido a la degradación de sus lípidos precursores. (figura.3.2). En la muestra ACB-I-7, que corresponde a la parte media del horizonte E, se da un incremento puntual en la proporción de los ácidos grasos  $C_{14}$  y  $C_{16}$ , lo que sugiere una contribución de materia orgánica fresca en esta muestra, posiblemente de un fragmento radicular (Tegelaar *et al.*, 1989; Almendros *et al.*, 1996; Chefetz *et al.*, 2002). En las muestras del horizonte A y la parte superior del E, se detectan ciertas cantidades de ácidos grasos  $C_{15}$ , lo que indica una contribución microbiana significativa (Buurman *et al.*, 2009). En la parte inferior del horizonte E y en el horizonte B no se observa. La variación del ácido graso insaturado  $C_{16}$  (con un doble enlace) es distinta a la del resto de los ácidos grasos, sin una disminución significativa con la profundidad. Esto puede sugerir que este compuesto tiene origen en cadenas lipídicas degradadas. No obstante a estos resultados, es necesario considerar que la cuantificación de las abundancias puede estar sesgada, ya que durante la pirólisis puede producirse la descarboxilación de los ácidos grasos para producir alcanos y alquenos (Sáiz-Jiménez, 1994a). Además, la separación y detección de ácidos grasos está limitada por la baja polaridad de la columna cromatográfica.

### N-METILCETONAS

Las metilcetonas son cadenas alifáticas con un grupo cetónico en la posición dos. Este grupo comprende el  $0.6 \pm 0.7\%$  del ATC. La longitud de las cadenas va desde  $C_{25}$  a  $C_{33}$ , con un fuerte dominio de las cadenas de número impar sobre las de número par. Se detectó la presencia de pequeñas cantidades de cadenas cortas que no fue posible cuantificar adecuadamente. Estos productos se adscriben con frecuencia a la degradación microbiana de lípidos (Buurman *et al.*, 2006), lo que podría explicar su incremento con la profundidad en el horizonte A (al igual que ocurre con los n-alcanos/n-alquenos) (figura 3.2). De hecho, en estas muestras la abundancia de metilcetonas parece aumentar a medida que disminuye la abundancia de ácidos grasos. En el horizonte E su abundancia disminuye rápidamente, y en el horizonte B no se detectan, lo que sugiere que estos compuestos se originan a partir de los lípidos de la hojarasca, que representan una parte exigua de los lípidos en la materia orgánica del suelo por debajo del horizonte E. Alternativamente, la degradación de metilcetonas puede producir cadenas de n-alcanos/n-alquenos, lo que también contribuiría a su progresiva desaparición con la profundidad.

### FITADIENOS

La contribución de los fitadienos es muy baja. Tan sólo en la muestra ACB-I-0 (que corresponde a la muestra de hojarasca), la abundancia es relevante, con un 0.4%, mientras que en todas las muestras minerales de ACB-I es menor del 0.1%. En el suelo mineral, estos compuestos se concentran en el horizonte A (0.05-0.10%) y la parte superior del E (0.03-0.10%). En muestras más profundas están por debajo del límite de detección (figura 3.2). El origen de los fitadienos está en las cadenas fitol, que están unidas mediante un éster a los tetrapirroles en las clorofilas (Van der Meent *et al.*, 1980). Por lo tanto, estos compuestos pueden ser considerados como biomarcadores de pigmentos clorofílicos de las hojas y su variación con la profundidad es coherente con esta interpretación.

#### 3.3.1.2. FRACCIÓN AROMÁTICA

Esta fracción está compuesta por productos fenólicos, benzenos y compuestos poliaromáticos.

### FENOLES

Se detectaron seis productos fenólicos con varios sustituyentes (fenol, cresoles -metilfenoles orto, meta y para-, dimetilfenoles, etilfenol y 4-vinilfenol), que contribuyen un  $9.1 \pm 3.8\%$  al ATC. La abundancia de fenoles (figura 3.4) disminuye desde un 10% a menos de un 5% desde la superficie hasta la parte inferior del horizonte E. Esta variación

probablemente refleja la degradación de ligninas y otras fuentes de fenoles, como proteínas, polisacáridos, etc. (Sáiz-Jimenez y de Leeuw, 1986; van der Hage, 1995; Tegelaar *et al.*, 1995). En la transición E/B se produce un incremento de la abundancia de fenoles hasta alcanzar un 15%, para volver a disminuir hasta un 10% en las muestras más profundas del horizonte spódico. Estas abundancias altas en profundidad, no parecen estar relacionadas con la degradación *in situ* de ligninas o de otros biocomponentes, dada la escasa abundancia de otras señales que habitualmente acompañan a las ligninas (metoxifenoles), carbohidratos (furanos) o proteínas (p. ej. piroles/piridinas) degradadas. Por este motivo, nuestra hipótesis es que en este suelo los fenoles proceden de la pirólisis de biomasa fenólica originada en la superficie e iluviada, como ácidos fenólicos de bajo peso molecular. Por su estructura molecular, el 4-vinilfenol se agrupó con los fenoles, aunque se considera un producto de la pirólisis de ligninas relativamente intactas (los metoxifenoles, véase 3.3.1.4 LIGNINAS). De hecho, la variación con la profundidad del 4-vinilfenol y la abundancia de ligninas está fuertemente correlacionada ( $r^2=0.92$ ,  $n=17$ ). El 4-vinilfenol tiene una escasa contribución al grupo de los fenoles, por lo que la curva de variación con la profundidad de este grupo apenas se ve modificada por la inclusión de este producto.

### BENCENOS

Los bencenos consisten en un anillo aromático con de uno a tres C sustituidos y sin otros grupos funcionales. Este grupo incluye a benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, y C3-alkilbencenos, con una contribución conjunta a la ATC del  $19.2 \pm 9.5\%$ . La suma de los bencenos se muestra en la figura 3.4. Ésta tiende a aumentar con la profundidad desde un 10% en el horizonte A hasta un 25% en la parte inferior del E y un 30-37% en el horizonte B. El producto más abundante es el tolueno, que puede proceder de la pirólisis de (poli)fenoles o proteínas, seguido del benceno, que generalmente se atribuye a (poli)fenoles. No obstante, estos productos aromáticos no son específicos de ningún biocomponente o fuente de biomasa y pueden estar relacionados con la

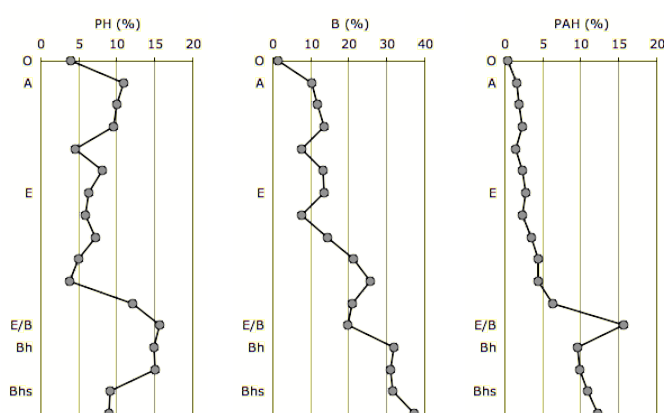


Figura 3.4. Variación con la profundidad de la abundancia relativa de (a) fenoles (PH), (b) bencenos (B) y (c) compuestos pliaromáticos (PAH).

pirólisis de polisacáridos, proteínas, ligninas, taninos, suberinas, o de ácidos carboxílicos aromáticos descarboxilados durante la pirólisis (Martin *et al.*, 1994). Esto daría lugar a la detección de benceno, naftaleno y otros compuestos aromáticos (Buurman *et al.*, 2008). Adicionalmente, altas abundancias tanto de tolueno como de benceno han sido atribuidas a la presencia de productos de pirólisis de material carbonizado (*black carbon*) (Kaal *et al.*, 2008).

Por otra parte, pueden darse reacciones pirolíticas catalizadas por metales que incrementan la producción de este tipo de compuestos (Sáiz Jiménez, 1994b), que son más probables en las muestras con un alto contenido mineral, o de metales asociados a compuestos orgánicos, como es el caso de las muestras del horizonte spódico. En las muestras de la parte inferior del horizonte E, en las que aumenta la abundancia de bencenos, los contenidos de Fe y Al totales y asociados a materia orgánica (AIT, FeT, Alp, Fep, ver Capítulo 1) son muy bajos, por lo que la posibilidad de estas ciclizaciones artificiales es baja. En observaciones a la lupa (10x y 100x, ver imágenes en Apéndice III) de estas muestras, se encontró gran abundancia de microcarbones. Esto sugiere la posibilidad de que la alta proporción de bencenos en estas muestras esté asociada más bien a una contribución de material carbonizado.

En las muestras del horizonte B la probabilidad de aromatizaciones catalizadas por metales durante la pirólisis es alta, dado su alto contenido de Fe y Al, por lo que no es posible discriminar con certeza la procedencia de los bencenos. Sin embargo, el hecho de que su abundancia sea alta también en las muestras que están por debajo de las de mayor contenido de metales (ACB-I-14 y 15), implica que no existe una dependencia entre el contenido de metales y la abundancia de bencenos, lo que refuerza la hipótesis del origen *natural* de los bencenos.

### COMPUESTOS POLIAROMÁTICOS

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos: indeno, naftaleno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkilnaftalenos, bifenil y fenantreno/antraceno (co-elución) aportan un  $5.6 \pm 4.5\%$  al ATC. El indeno y el naftaleno son los productos más abundantes en este grupo. La

proporción de poliaromáticos es pequeña en el horizonte A (<2.5%) e incrementa con la profundidad hasta un 10-15% del ATC en la parte inferior del horizonte E. El valor máximo se da en la transición entre el horizonte E y el spódico (muestra ACB-I-13), donde llega a representar un 15.5% del ATC (figura 3.4). Esta proporción es mucho mayor a la encontrada por otros autores en suelos del mismo tipo (p.ej. Buurman *et al.*, 2009), aunque con una distribución similar: una mayor proporción de poliaromáticos en el horizonte B que en los A y E. Estos compuestos son comúnmente atribuidos a la pirólisis de material carbonizado (Pastorova *et al.*, 1994; Naafs, 2004; Rumpel *et al.*, 2007; Kaal *et al.*, 2007a y 2008). La detección de una gran abundancia de carbones de tamaño milimétrico, en observaciones a 10 aumentos, refuerzan esta interpretación, aunque la aromatización de cadenas lineales inducida por metales durante la pirólisis podría estar contribuyendo a aumentar la abundancia de estos compuestos. (Sáiz-Jiménez, 1994b).

### 3.3.1.3. POLISACÁRIDOS

Se detectaron diversos productos de la pirólisis de polisacáridos, de dos tipos: levoazúcares y furanos.

#### LEVOAZÚCARES

Los compuestos de este grupo son productos de pirólisis originados a partir de polisacáridos y carbohidratos intactos o sólo ligeramente degradados. Los compuestos de este grupo indentificados fueron levoglucosano, levoglucosanona, 2-metil-3-hidroxi-(4H)-piran-4-osa, 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-piran-2-osa, dianhidrorhamnosa y 1,4:2,6-dianhidro-a-d-glucopiranos. Suponen el  $7.6 \pm 8.1\%$  del ATC, pero se encuentran sólo en la muestra correspondiente a la hojarasca (45%), el horizonte A (10-25%) y parte superior del E (<10%). En la parte inferior del horizonte E y en el B no se detectaron (figura 3.5). Esta variación representa inequívocamente la abundancia de biomasa nada o poco degradada en la superficie del suelo y una mayor degradación con el aumento de la profundidad. En comparación con la hojarasca, la abundancia de estos compuestos en el horizonte A es baja. Esto, junto con la abundancia de furfurales (ver más abajo) en la parte superior de este horizonte, sugiere que la materia orgánica en estas muestras está ya afectada por degradación. No obstante esta tendencia general, en las muestras ACB-I-4 y 7 (que corresponden a la parte inferior del A y la media del E, respectivamente) se observa un incremento de carbohidratos, que sugieren un aporte puntual de materia orgánica fresca.

#### FURANOS

En este grupo se incluyen los furanos propiamente dichos (2-metilfurano), los furfurales (3/2-furaldehído, 5-metil-2-furaldehído) y los benzofuranos (benzofurano, metilbenzofuranos y dibenzofurano). En conjunto contribuyen en un  $17.4 \pm 6.4\%$  al ATC. El 3/2-furaldehído es el compuesto más abundante, y la variación con la profundidad de la suma de los furanos totales está fuertemente condicionada por éste. La mayor abundancia de furanos se observa en los horizontes A y E (20-30% del ATC) y disminuye fuertemente en la transición entre los horizontes E y B, hasta valores próximos al 10%, que se mantienen hasta la muestra más profunda. En el horizonte A los furfurales se originan probablemente a partir de polisacáridos más o menos degradados (figura 3.5). El incremento en la abundancia de furfurales que se observa en la muestra ACB-I-4, coincidiendo con una alta abundancia de marcadores de carbohidratos intactos o poco degradados, se atribuye a un aporte puntual de materia orgánica fresca. El origen de los furfurales en el horizonte E puede ser principalmente debido a carbohidratos degradados, aunque con cierta contribución de polisacáridos intactos, especialmente en su parte superior. No obstante, una proporción significativa de furanos en los horizontes A y E puede también proceder de aportes radiculares. En los horizontes B la mayor parte de los furanos son 2-metilfurano y benzofuranos. Estos compuestos se distribuyen de forma diferente al 3/2-furaldehído, con mayor abundancia en el horizonte B que en el A y E. El 2-metilfurano presenta una fuerte disminución en la transición E/B, coincidiendo con un fuerte aumento de los benzofuranos. Éstos han sido interpretados como productos de la carbonización de polisacáridos (Almendros *et al.*, 1988, Schellekens *et al.*, 2008) y su distribución con la profundidad, en particular este fuerte incremento que se detecta en la muestra ACB-I-13 (probablemente en detrimento del 2-metilfurano), indica que la carbonización es una hipótesis pertinente. De todos modos, no se puede descartar que los benzofuranos se

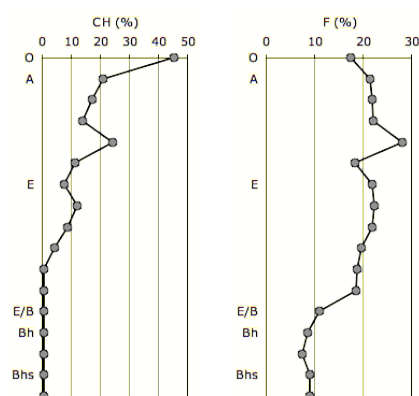


Figura 3.5. Variación con la profundidad de la abundancia relativa de productos de polisacáridos: (a) marcadores de carbohidratos intactos (CH) y (b) furanos (F).

formen a partir de carbohidratos degradados o secundarios, o incluso mediante reacciones de aromatización inducidas por minerales durante la pirólisis. De hecho, Buurman *et al.* (2007a) detectaron benzofuranos en hojarasca de suelos volcánicos sin evidencias de quema.

#### 3.3.1.4. LIGNINAS

Los marcadores de ligninas (metoxifenoles), aportan un  $1.8 \pm 2.4\%$  del ATC. Estos productos de pirólisis proceden de ligninas relativamente poco degradadas, al menos con el grupo funcional metoxílico intacto. La cantidad de derivados de ligninas es, de forma general, decreciente con el aumento de la profundidad (máxima de 10.9% en la hojarasca,  $4.5 \pm 2.0$  en el horizonte A y muy escasa o indetectable a partir de las muestras inferiores del horizonte E, figura 3.6). Se considera que la degradación es el mecanismo que determina la abundancia de este biocomponente.

Las ligninas se consideran una de las fuentes principales de materia orgánica disuelta en el suelo (Guggenberger *et al.*, 1994). Los productos de pirólisis detectados procedentes de ligninas son guaiacol (con un sólo grupo metoxílico) y siringol (con dos grupos metoxílicos, ambos adyacentes al grupo hidroxilo del fenol) y sus alquilo derivados (4-metilguaiacol, 4-vinilguaiacol, vanillina, 4-acetilguaiacol, propenil-guaiacol, 4-metilsiringol y 4-vinilsiringol). Los compuestos metoxifenólicos con una cadena lateral C<sub>3</sub> muestran una disminución más rápida que los que no tienen el grupo propil, lo que indica la degradación (oxidación aeróbica) de las cadenas laterales (Schellekens *et al.*, 2008) y la posible despolimerización de la estructura de las ligninas. La relación C<sub>3</sub>G/G (guaiacoles con un grupo propil/guaiacol) se puede usar para estimar la degradación de las cadenas laterales, con valores más bajos cuanto mayor es la degradación (tabla 3.2). Las muestras con ligninas menos degradadas, según esta estimación, son las del horizonte A. Tanto en el horizonte E como en el B la relación tiene valores muy bajos, con variaciones que pueden ser atribuidas a aportes puntuales de materia fresca procedente de raíces, junto con la iluviación de fragmentos de lignina oxidados solubles (Nierop y Buurman, 1998, 1999a, 1999b).

La abundancia de compuestos como el 4-vinilguaiacol apunta a ligninas sólo ligeramente alteradas (Sáiz-Jimenez y de Leeuw, 1986) y, de hecho, su dominio se limita a las muestras del horizonte A. Los siringoles tienen un máximo secundario en la muestra ACB-I-7 (que corresponde al horizonte E), que se interpreta como un aporte relativamente grande de materia orgánica poco o nada degradada y coincide con un aumento en la contribución de los marcadores de carbohidratos y de los furfurales (ver 3.3.1.3 POLISACÁRIDOS). La abundancia relativamente alta de siringoles en la muestra ACB-I-7 indica que este aporte procede de plantas angiospermas (la pirólisis de restos vegetales de gimnospermas no suele producir siringoles).

#### 3.3.1.5. COMPUESTOS NITROGENADOS

El pirrol, metilpirroles, piridina, indol, benzonitrilo y dicetodipirrol contribuyen en un  $11.6 \pm 5.4\%$  al ATC. La abundancia de estos compuestos aumenta con la profundidad, desde un 5% en el horizonte A, a un 10-15% en el E y un 15-20% en el B (figura 3.6). En contra de lo esperado, este incremento no está correlacionado con la relación C/N (ver Capítulo 1), ampliamente utilizada como estimación del grado de evolución de la materia orgánica, aunque es necesario tener en cuenta que la pirólisis-GC/MS con frecuencia subestima la contribución de la biomasa nitrogenada (Chiavari y Galletti, 1992; Kaal *et al.*, 2007).

La mayoría de los compuestos nitrogenados tienen mayor abundancia en el horizonte B. Únicamente el dicetodipirrol muestra una mayor abundancia en el horizonte E. Una parte de los compuestos de este grupo son probablemente productos de materia orgánica degradada o secundaria. Buurman *et al.* (2005, 2006, 2007a, 2007b) encontraron que las piridinas están asociadas fundamentalmente a material más degradado, mientras que los indoles parecen indicar material

Tabla 3.2. Relación entre guaiacoles con una cadena C<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>G) y guaiacol (G), que expresa la degradación de las cadenas laterales y proporciona una estimación de la degradación de las ligninas en el suelo

Muestra	G	C <sub>3</sub> G	C <sub>3</sub> G/G
ACB-I-0	1.461	1.522	1.042
ACB-I-1	1.314	0.570	0.434
ACB-I-2	0.939	0.292	0.311
ACB-I-3	0.703	0.252	0.358
ACB-I-4	0.737	0.104	0.141
ACB-I-5	0.536	0.132	0.246
ACB-I-6	0.574	0.000	0.000
ACB-I-7	0.400	0.000	0.000
ACB-I-8	0.022	0.000	0.000
ACB-I-9	0.000	0.000	0.000
ACB-I-10	0.000	0.000	0.000
ACB-I-12	0.000	0.000	0.000
ACB-I-13	0.113	0.023	0.199
ACB-I-14	0.073	0.009	0.124
ACB-I-15	0.044	0.000	0.000
ACB-I-17	0.103	0.000	0.000
ACB-I-20	0.000	0.000	0.000



vegetal más fresco. En el suelo ACB-I la piridina es el compuesto más abundante, en tanto el indol aparece en menor cantidad. Las muestras de la parte más profunda del horizonte E son las que tienen menos indol, lo que es indicativo de una degradación generalizada del material vegetal, en concordancia con las abundancias de alcanos y alquenos. En la parte superior del horizonte B aparecen, además, cantidades importantes de benzonitrilo (hasta 8.2%), que puede proceder de la degradación térmica de otros compuestos nitrogenados (Schulten y Schnitzer, 1998). Un contenido significativo de biomasa carbonizada explicaría tanto la abundancia de benzonitrilo como el incremento de los compuestos nitrogenados con la profundidad, de forma similar a los bencenos y compuestos poliaromáticos, ya que los residuos de la quema de material vegetal no leñoso pueden estar fuertemente enriquecidos en N (Knicker *et al.*, 2010). No se observaron marcadores de quitinas procedentes de biomasa microbiana o de exoesqueletos de artrópodos, pero la degradación de materia orgánica procedente de estos organismos puede constituir una fuente adicional de N. Por otra parte, en la pirólisis de los extractos en pirofosfato-Na (datos no mostrados) se detectaron abundantes pirrolidinas, lo que confirma la presencia de estos productos procedentes de hongos, pero que resultan indetectables en la pirólisis de las muestras sin pretratar. En efecto, en las observaciones de las muestras con lente de 50x se observaron abundantes hifas de hongos en las muestras del horizonte B y, en menor cuantía, también en el A y E (ver imágenes en Apéndice III).

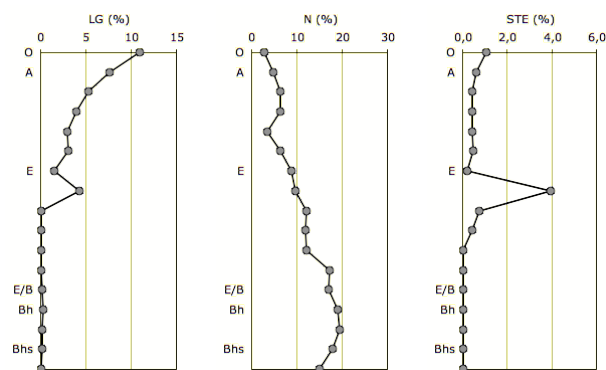


Figura 3.6. Variación con la profundidad de la abundancia relativa de (a) productos de ligninas (LG), (b) compuestos nitrogenados (N) y (c) esteroides y triterpenos (STE).

### 3.3.1.6. ESTEROIDES Y TRITERPENOIDES

Los esteroides y triterpenos representan un  $0.5 \pm 1.0\%$  de la ATC. Estos compuestos son habitualmente escasos en pirogramas de muestras sin procedimientos de extracción previos (Buurman *et al.*, 2008). Los esteroides son difíciles de identificar y frecuentemente no es posible su adscripción a una procedencia concreta. Los compuestos de este tipo encontrados en ACB-I fueron hopanoides (22, 29, 30-trisnorhop-17(21)-eno y dos compuestos no identificados; probablemente de paredes celulares de bacterias), fitoesteroides (compuestos derivados del stigmastano de los lípidos de membrana celulares) y una serie de tocoferoles (de pigmentos vegetales). Tienden a disminuir con el aumento de la profundidad, expresando biodegradación, ya que son compuestos bastante susceptibles al ataque biológico. La muestra ACB-I-7 constituye una excepción a esta tendencia general, al igual que ocurre con la abundancia de ligninas y marcadores de carbohidratos intactos, con una proporción relativamente alta de estos compuestos (3.9%), lo que refleja la presencia de biomasa intacta en esta muestra (figura 3.6).

### 3.3.1.7. OTROS COMPUESTOS

Este grupo representa un  $6.2 \pm 1.7\%$  del ATC e incluye algunos compuestos que no fue posible identificar con certeza, pero cuya abundancia es  $>0.5\%$  en alguna muestra. Incluyen dos n-alcanos (probablemente  $C_{20}$ - y  $C_{22}$ -alcanol), pritenos y benzaldehidos. Los alcanos derivan probablemente de lípidos de raíces. Muestran una distribución con la profundidad similar a la de la suma de alcanos y alquenos, aunque con la diferencia de que no se detectan en el horizonte B, indicando una mayor contribución de raíces en el horizonte E. El prist-1-eno puede derivar de tocoferoles (Goossens *et al.*, 1984). La suma de las abundancias en este grupo es mayor en el horizonte B que en el A y E, a consecuencia del aporte de un compuesto cíclico ( $C_6H_8$ ) no identificado (posiblemente 4-metilciclopenteno, metil-ciclopentadieno o ciclohexadieno;  $m/z$  79+80+77) (Salberg, 2009), que puede ser un producto secundario de la pirólisis por ciclización de una cadena alifática lineal (Sáiz-Jiménez, 1995).

### 3.3.1.8. COMPUESTOS NO CUANTIFICADOS

Adicionalmente a los compuestos cuya abundancia se describe en los párrafos anteriores, se identificaron una serie de productos que dada su baja contribución al ATC se excluyeron de la cuantificación de abundancias relativas. Entre ellos se detectaron una serie de compuestos en las muestras de hojarasca y del horizonte A, que fueron identificados como

aromadendrenos. Son sesquiterpenos procedentes de las hojas de *Eucalyptus* (Baker y Smith, 1920) que es la especie arbórea dominante en la zona de muestreo. Su contribución al área total de los pirogramas es muy baja, salvo en la muestra de hojarasca.

Otros productos no cuantificados fueron una serie de poliaromáticos no identificados, contaminaciones procedentes de la columna cromatográfica (ftalatos, siloxanos), productos con masas diferentes con el mismo tiempo de retención (lo que impide su discriminación), algunas ciclopentanonas y otros productos con muy baja contribución a los pirogramas.

### 3.3.2. Análisis estadístico por componentes principales.

Se realizó un análisis incluyendo, como variables, los 189 compuestos cuantificados y, como casos, las 17 muestras analizadas. Se obtuvieron 13 factores principales con autovalor mayor que 1. De éstos se seleccionaron para la discusión de resultados los cinco primeros, que en conjunto explican un 85.9% de la varianza. Los coeficientes de carga para los cinco factores se incluyen en la lista de compuestos cuantificados, en el Apéndice II.

Al primer factor (F1), que explica un 41.2% de la varianza total, se asocian, con factores de carga positivos, la abundancia de n-alcanos y n-alquenos de cadena larga (alquenos C<sub>16</sub>-C<sub>31</sub> y alcanos C<sub>21</sub>-C<sub>33</sub>), alcanos y alquenos ramificados, levoglucosano, levoglucosanona y otros azúcares monoméricos, furfurales, los productos derivados de ligninas (guaicol, 4-acetilguaicol, 4-metilguaicol, 4-etilguaicol, 4-vinilguaicol, vanillina, siringol, 4-metilsiringol), 4 vinilfenol, C<sub>27</sub>-C<sub>33</sub> metilcetonas, ácidos grasos C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub> y C<sub>18</sub>, esteroides y fitoles. Todos estos productos proceden de la pirólisis de restos orgánicos frescos, o poco degradados. Con factores de carga negativos se asocian al factor 1 el fenol, los bencenos (benceno, tolueno, etilbencenos, xileno y C3-alkilbenceno), C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> alkilbencenos, los poliaromáticos (indeno, naftaleno, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alquilnaftalenos, bifenil y fenantreno/antraceno), los compuestos nitrogenados (pirroles, piridinas, benzonitrilo), benzofuranos y metilfurano.

Las puntuaciones más altas en este factor (figura 3.7) se dan en las muestras del horizonte A y las de la parte superior del E. En la parte inferior del E las puntuaciones son decrecientes con la profundidad y, desde la muestra de la transición E/B (ACB-I-13), las puntuaciones son negativas y prácticamente constantes. Esto refleja la progresiva disminución de los productos derivados de materia orgánica fresca y el aumento -hasta hacerse dominantes- de los compuestos nitrogenados, aromáticos y poliaromáticos. Por lo tanto el factor 1 diferencia dos compartimentos funcionales del suelo según la composición química de su materia orgánica, con el compartimento superior (horizontes A y parte superior del E) compuesto principalmente de material relativamente fresco y el inferior (horizontes B y BC) dominado por compuestos aromáticos, poliaromáticos y nitrogenados. La parte inferior del horizonte E supone una transición entre ambos compartimentos.

El factor 2 (F2) explica un 23.8% de la varianza total. A él se asocian, con coeficientes de carga positivos, la abundancia de n-alcanos y n-alquenos de cadena corta (alcanos C<sub>9</sub>-C<sub>22</sub> y alquenos C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>), C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> alkilbencenos y alcanos y alquenos

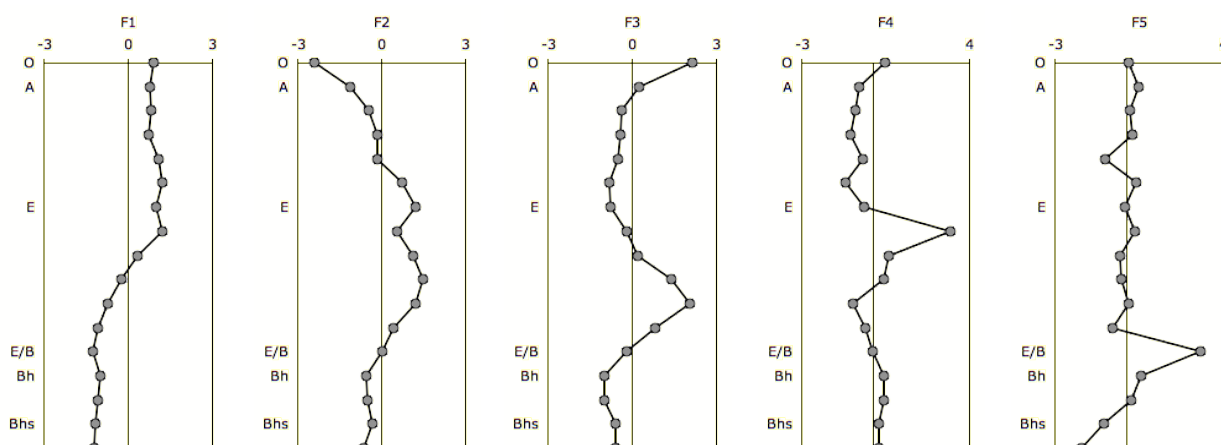


Figura 3.7. Puntuaciones de las muestras en los factores F1-F5 extraídos en el análisis por componentes principales



ramificados. Los derivados de ligninas (guaiacol, 4-acetilguaiacol, 4-metilguaiacol, 4-etilguaiacol, 4-vinilguaiacol, vanillina, siringol, 4-metilsiringol, C<sub>3</sub>-guaiacoles) y el 4-vinilfenol, los ácidos grasos, el levoglucosano y otros azúcares monoméricos y los fitadienos tienen coeficientes de carga negativos. Las puntuaciones más altas en este factor (figura 3.7) se dan en el horizonte E, que es donde más abundan los compuestos alifáticos. No se han encontrado indicios de que la abundancia de estos compuestos alifáticos dependa del aporte de raíces, sino más bien son los productos residuales de la descomposición preferente de compuestos no-lipídicos (principalmente lignina y polisacáridos), al igual que proponen Buurman *et al.* (2009). El dominio de los n-alcenos de cadena par sobre los de cadena impar, en estas muestras, sugiere procedencia microbiana (Buurman *et al.*, 2007b). Por lo tanto F2 parece expresar el cambio de la materia orgánica hacia una composición residual por mecanismos de preservación selectiva.

En la representación de las puntuaciones de las muestras en la proyección F1/F2 (figura 3.8a), se observa una transición desde las muestras más superficiales hasta las más profundas, desde puntuaciones positivas en F1 y negativas en F2, hasta puntuaciones negativas en ambos factores, en sentido contrario a las agujas del reloj. La dispersión de los coeficientes de carga de los 189 compuestos en la proyección F1/F2 (que explica un 65% de la varianza) (figura 3.8b), representa la diferenciación química que subyace a la distribución de las muestras en esta proyección. Los productos de pirólisis de polisacáridos, ligninas, fitadienos y ácidos grasos tienen puntuaciones positivas en el factor 1 y negativas en el factor 2. Estos son productos de pirólisis característicos de materia orgánica fresca (Buurman *et al.*, 2007a). La variabilidad de los alcanos y alquenos de cadenas lineales largas ( $n > 21$ ) está condicionada, casi exclusivamente por F1, en el que tienen altos coeficientes de carga positivos (0.8-0.9). Las metilcetonas se agrupan con los alcanos y alquenos de cadena larga, lo que sugiere que son productos naturales de la oxidación de los correspondientes alcanos y alquenos. Los productos característicos de la degradación (ya sea térmica - fuego-, artificial -pirólisis- o microbiana) de lípidos (alcanos de cadena corta y ramificados, así como los alquilbencenos) tienen altos coeficientes de carga en F2 y relativamente cercanos a 0 en F1. Los compuestos aromáticos y poliaromáticos tienen fuertes valores negativos en F1, al igual que los benzofuranos y compuestos nitrogenados (a excepción de dicetodipirrol e indol, que se separan de ese grupo indicando una procedencia distinta al resto de compuestos nitrogenados). El que la mayor parte de los compuestos nitrogenados se distribuyan de forma opuesta a los marcadores de material vegetal fresco (ligninas, levoazúcares), sugiere un origen degradativo o de material carbonizado (p.ej. a partir de proteínas). Los esteroides/triterpenoides tienen puntuaciones positivas en ambos factores y parecen diferenciarse en dos subgrupos, uno con altos factores de carga en F1 similares a los de alcanos y alquenos de cadena larga y otro con valores más próximos a cero. Esto podría sugerir distintas fuentes de estos

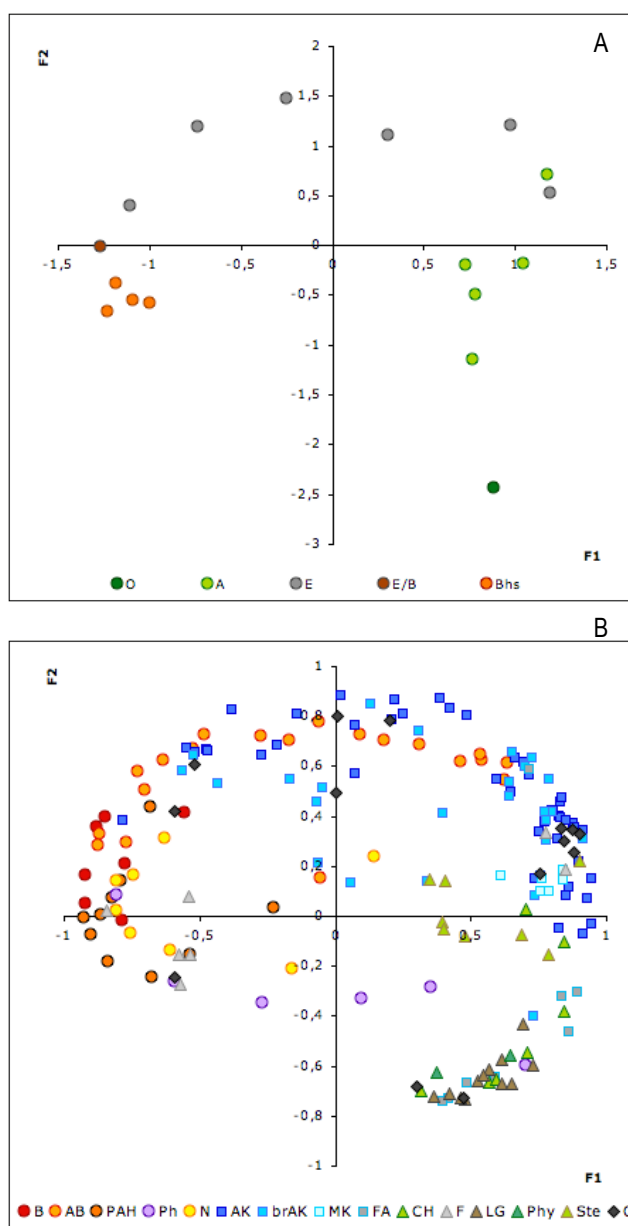


Figura 3.8. Representación, en la proyección F1/F2 de: (a) de las puntuaciones de las muestras y (b) los coeficientes de carga de los compuestos.

compuestos (Buurman et al., 2009). En resumen, la acumulación relativa de compuestos poco o nada degradados viene representada por los coeficientes de carga positivos en F1, mientras que la composición próxima a un sistema degradado y residual la marcan los compuestos con altos coeficientes de carga positivos en F2, y los valores negativos de F1 tiene que ver con una composición aromática y con abundancia de compuestos nitrogenados.

Combinando la información de ambas figuras podemos concluir que las muestras de los horizontes O y A son las que contienen más fragmentos de lignina, polisacáridos y compuestos alifáticos de cadenas largas, es decir, mayor cantidad de materia orgánica fresca. Esta composición es comparable a la encontrada por Nierop y Buurman (1999) en podzoles incipientes de la zona templada. Los alcanos y alquenos de cadena corta, sus análogos ramificados y los alquilbencenos son más abundantes en el horizonte E, donde predomina la expresión de los procesos de acumulación residual de compuestos recalcitrantes (Buurman et al., 2007b). La muestra más profunda del horizonte E y todas las del horizonte B tienen altas abundancias de compuestos nitrogenados (incluyendo benzonitrilo), benzofuranos y compuestos aromáticos y poliaromáticos, que pueden ser originados in situ o iluviados. Cantidades importantes de benzonitrilo (hasta 8.2%), pueden proceder de la descomposición térmica de aminas aromáticas (Schulten y Schnitzer, 1998). Alcañiz et al. (1994) mostraron que el calentamiento de materia orgánica provoca la acumulación de benzonitrilo, y Kaal et al. (2008) encontraron que grandes cantidades de este compuesto en los productos de pirólisis indican presencia de C (y N) pirogénico. El benzofurano también ha sido interpretado como producto de la carbonización de polisacáridos (Almendros et al. 1988, Schellekens et al., 2008). Por su parte, la transformación en estructuras aromáticas por alteración térmica en suelos ha sido demostrada por diversos autores (Naafs, 2004; Kaal et al., 2008). Recientemente Kaal et al. (2008) mostraron que el benceno y el tolueno son productos importantes de la pirólisis de *black carbon*. Igualmente, altas abundancias de poliaromáticos han sido atribuidas a la existencia de materia orgánica quemada (Buurman et al., 2008; Kaal et al., 2007, 2008), y se consideran indicativas de la presencia de black carbon (Naafs, 2004; de la Rosa Arranz, 2007, Kaal et al., 2008). Por lo tanto, la existencia de cantidades considerables de material carbonizado en estas muestras, junto con cierta contribución de la degradación microbiana de proteínas y ligninas y ciclizaciones artificiales, justificaría las altas abundancias relativas de estos compuestos. La detección de gran abundancia de microcarbones en este horizonte refuerza esta interpretación (ver imágenes en Apéndice III) y concuerda con las señales de combustión encontradas por Abadín et al. (1998) en un estudio sobre las formas de N en un podzol fósil de la misma formación superficial que el suelo ACB-I.

La distribución de los compuestos fenólicos no depende de ninguno de los dos primeros factores (salvo el 4-vinilfenol, que muestra un comportamiento similar al de los metoxifenoles y tiene altos factores de carga en F1, como el resto de productos procedentes de ligninas). Esto indica que su presencia no responde a la compartimentación funcional del suelo, ni a las consecuencias de procesos de degradación y acumulación residual.

El factor 3 (F3) explica un 10.4% de la varianza y a él se asocian, con coeficientes de carga positivos, los alcanos C<sub>11</sub>, C<sub>14</sub> y C<sub>16</sub>, el pristeno, el C<sub>3</sub>-guaiacol, 4-hidroxi-5,6-dihidro-(2H)-piran-2-osa, diversos alcanos y alquenos ramificados y un C<sub>4</sub>-alquilbenceno. Con coeficientes de carga negativos se asocian a este factor C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>- fenoles, C<sub>1</sub>-benzofurano y C<sub>1</sub>-naftaleno, además de compuestos nitrogenados (pirrol e indol). Las puntuaciones más altas en este factor se encuentran en la muestra superficial (ACB-I-0) y en el horizonte E (ACB-I-9, -10 y -12) (figura 3.7). En la figura 3.9a se muestra la proyección F2/F3 de los coeficientes de carga de los compuestos, que representa un 24.2% de la varianza. Todos los compuestos típicos de la pirólisis de materia orgánica fresca: marcadores de carbohidratos intactos, ligninas, fitoles y ácidos grasos de origen vegetal tienen coeficientes de carga negativos en F2 y positivos en F3, mientras que los compuestos característicos de la materia orgánica más degradada (n-alcanos/n-alquenos de cadena corta y ramificada y alquilbencenos) tienen puntuaciones positivas en ambos factores. La mayor parte de los compuestos fenólicos tienen coeficientes negativos en F3, y no están influidos por F2. En la proyección F2/F3 de las puntuaciones de las muestras (figura 3.9b) se observa que las del horizonte E tienen valores positivos en F2, aunque no se observa una dependencia del F3. Las muestras más profundas del horizonte A y las del horizonte B tienen puntuaciones negativas en F3, y próximas a cero en F2. Las muestras superficiales tienen valores negativos en F2, especialmente la correspondiente a hojarasca, que además presenta una puntuación fuertemente positiva en F3. A partir de la información de estas dos gráficas, esta proyección F2/F3 se interpreta como la representación de la variación de la abundancia de C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>-fenol en las muestras: en el horizonte A procedentes de la materia orgánica fresca y/o ligeramente degradada, y en el horizonte B, acumulados por iluvitación desde el horizonte E. La muestra de hojarasca tiene abundancias bajas de C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>-fenol comparativamente con el horizonte A y la parte superior del E, en los que hay una mayor cantidad, probablemente debido, en gran parte, a la degradación de ligninas. También tiene

bajas abundancias de indol y pirrol, que son de origen degradativo, y de  $C_1$  naftaleno y  $C_1$ -benzofurano, cuyo origen probablemente esté asociado con quemas. La materia orgánica de las muestras de la parte inferior del horizonte E (ACB-I-9, -10 y -12) tienen una composición residual debido a la fuerte degradación y pérdida de compuestos solubles, con abundancias relevantes sólo de cadenas alifáticas de cadena corta y ramificadas y alquilbencenos. Las muestras del horizonte spódico contienen abundancias altas de todos los compuestos con factores de carga negativos. Dado que no se detectaron indicios de la presencia de fuentes de biomasa que puedan generar altas abundancias de fenoles y compuestos nitrogenados *in situ*, esto sugiere que estos compuestos proceden de la lixiviación de sustancias desde el horizonte E.

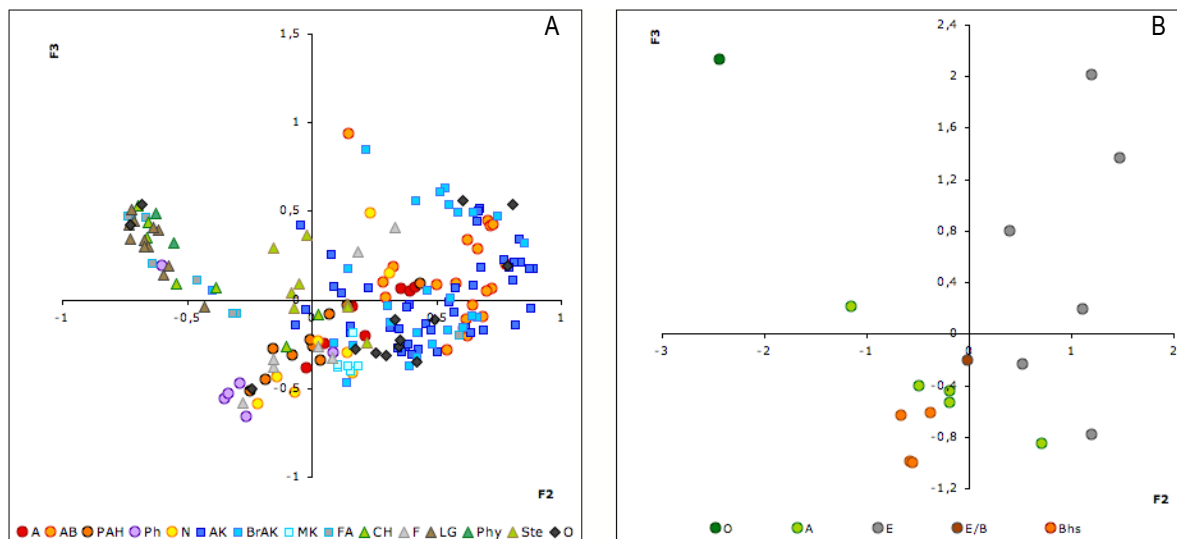


Figura 3.9. Representación, en la proyección F2/F3 de: (a) los coeficientes de carga de los compuestos y (b) de las puntuaciones de las muestras

El factor 4 (F4) explica un 6.7% de la varianza y a él se asocian, con coeficientes de carga positivos, los fitoesteroides, tocoferoles, hopanoides, la  $C_{33}$ -metilcetona y el  $C_{33}$ -alcano. Los fitoesteroides, tocoferoles y hopanoides son indicio de aportes de materia orgánica fresca, cuyo origen podría ser radicular. El gráfico de las puntuaciones de este factor se muestra en la figura 3.7. La puntuación más alta se da en la muestra 7, que tiene, además, altas abundancias relativas de productos de sirringoles, que son productos procedentes de ligninas de angiospermas. En las muestras contiguas (ACB-I-8 y -9) y en las del horizonte spódico las puntuaciones son también ligeramente positivas.

El factor 5 (F5) explica tan sólo un 3.8% de la varianza y a él se asocian, con factores de carga positivos, el bifenil,  $C_1$ -benzofurano, dibenzofurano, indol, benzonitrilo,  $C_{15}$ - y  $C_{17}$ -alcano y, con coeficientes de carga negativos, el 2-metilfurano. Las puntuaciones en este factor son bastante constantes, como se muestra en la figura 3.7, exceptuando la muestra ACB-I-4 y las de la parte inferior del horizonte spódico que tienen puntuaciones negativas por su contenido de 2-metilfurano, y la muestra ACB-I-13, que corresponde a la transición E/B, que tiene puntuación fuertemente positiva a consecuencia de la alta abundancia de benzofuranos y benzonitrilos y la escasez de 2-metilfurano. Dado que el benzofurano y el benzonitrilo han sido identificados como indicadores potenciales de biomasa quemada (Almendros *et al.*, 1988; Schellekens *et al.*, 2008, Kaal *et al.*, 2008) y teniendo en cuenta la presencia de cantidades relevantes de poliaromáticos y la observación de microcarbones, parece probable la existencia de material carbonizado en esta muestra.

### 3.3.3. Análisis por componentes principales de la matriz transpuesta.

El análisis por componentes principales de la matriz transpuesta caracteriza las muestras en función de la composición de su materia orgánica. En el análisis se obtuvieron sólo dos componentes principales con un autovalor mayor que 1, que explican el 91% de la varianza total.

Todas las variables (en este caso, las muestras) tienen coeficientes de carga positivos en el factor 1 (F1), aunque sólo los de ACB-I-0 a ACB-I-12 son mayores que 0.5, que es el límite que establecemos para considerar que una variable influye significativamente en un componente. Estas variables son las muestras de los horizontes O, A y E, es decir, el compartimento superior del suelo. En el factor 2 (F2), sólo ACB-I-0 tiene coeficiente de carga muy ligeramente negativo. Las

variables con coeficiente de carga  $>0.5$  son ACB-I-10/20, que corresponden a las muestras de la parte inferior del horizonte E y las del B. En la figura 3.10 se representa la distribución de la varianza (comunalidad). Todas las muestras se encuentran explicadas en más de un 85% por la suma de los dos factores, excepto ACB-I-0 y ACB-I-13, que son las que tienen un mayor porcentaje de varianza residual (o no explicada). ACB-I-0 es la muestra más superficial, correspondiente a la hojarasca y ACB-I-13 corresponde a la muestra de la transición E/B, cuyas características particulares fueron señaladas anteriormente (contenido excepcional en poliaromáticos, benzofurano y benzonitrilo), que probablemente sean debidas a la existencia de materia orgánica carbonizada.

En F1 tienen puntuaciones positivas el 2-metilfurano, 3/2-furaldehído y 5-metil-2-furaldehído, el levoglucosano, levoglucosanona y 1,4:2,6-dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranosas. Es decir, furanos y marcadores de carbohidratos intactos, que son indicativos de la existencia de materia orgánica fresca. Además, también tienen puntuaciones positivas el tolueno, el fenol y C<sub>1</sub>-fenol y la piridina, que son compuestos aromáticos y nitrogenados cuya variación con la profundidad muestra una tendencia inversa a F1. Esto significa que la ausencia (o disminución de la abundancia relativa) de estos compuestos produce puntuaciones positivas en este factor. El indeno es el único compuesto asociado al factor 1 que tiene puntuaciones negativas.

En F2 tienen puntuaciones positivas tolueno, fenol, C<sub>1</sub>-fenoles, benceno, C<sub>2</sub>-bencenos, naftaleno, indeno, piridina, pirrol y n-metilpirrol, benzonitrilo, 2-metilfurano, benzofurano y C<sub>14</sub>-alcano, es decir, el fenol, los aromáticos y poliaromáticos y los compuestos nitrogenados. Tienen puntuaciones negativas el levoglucosano, levoglucosanona, 1,4:2,6-dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranosas, 4-hidroxí-5,6-dihidropiranosas, que son todos marcadores de carbohidratos intactos, y el 4-vinilfenol, que aunque químicamente pertenece al grupo de los fenoles, su distribución se asimila a la de los productos procedentes de ligninas.

La coincidencia de compuestos que influyen tanto en el primer factor como en el segundo se debe a que tan sólo dos factores explican prácticamente toda la varianza de las 17 muestras, y por lo tanto ambos factores están altamente correlacionados ( $r^2=0.72$ ;  $r^2=0.89$  si incluimos exclusivamente las muestras de naturaleza mineral).

Esta asociación entre compuestos y muestras evidencia claramente una compartimentación del suelo, en base a la gran diferencia en la composición de la materia orgánica entre los horizontes A y E, en el que predominan los marcadores de materia orgánica fresca o poco degradada y los compuestos alifáticos, y el horizonte B, en el que la materia orgánica está dominada por compuestos aromáticos y poliaromáticos y compuestos nitrogenados. La distribución de la varianza de la matriz de datos transpuesta concuerda con los resultados del análisis de componentes principales de la matriz de datos original, ratificando las tendencias encontradas en el primer análisis estadístico a pesar su reducido número de casos con respecto al de variables.

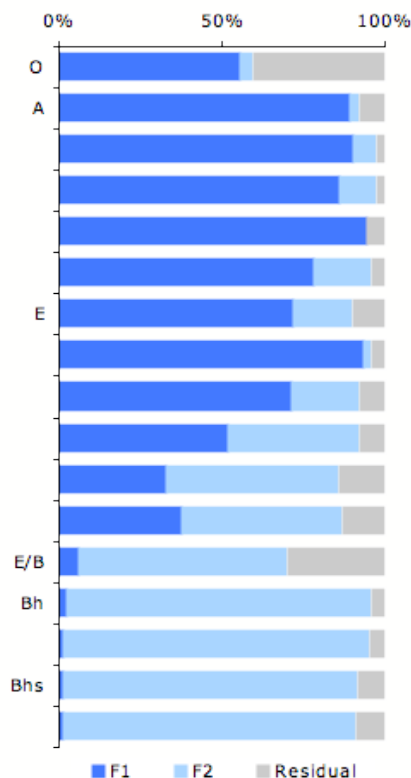


Figura 3.10. Distribución de la varianza obtenida mediante el análisis de componentes principales de la matriz transpuesta. se obtienen dos factores, que explican el 91% de la varianza total. Tan sólo las muestras ACB-I-0 y ACB-I-13 tienen un porcentaje de la varianza no explicado (residual) mayor el 15%.

### 3.3.4. Relación de las sustancias orgánicas con la movilización e inmovilización de metales.

La abundancia de productos derivados de ligninas y de polisacáridos (marcadores de carbohidratos intactos y furanos) no muestran correlación con ninguna de las propiedades asociadas a la movilización de metales analizadas en el Capítulo 1. La variación de estas fracciones orgánicas con la profundidad es, probablemente, consecuencia de procesos de degradación microbiana de sus precursores. Lo mismo ocurre con una parte de la fracción lipídica (los ácidos grasos,

metilcetonas y fitadienos) y con los esteroides y triterpenoides, que también son productos de la pirólisis de materia orgánica relativamente fresca, por su susceptibilidad a la biodegradación en ambiente aeróbico.

La cantidad de C extraíble con pirofosfato-Na es directamente proporcional a la abundancia relativa de fenoles ( $r^2=0.78$ ), lo que es un indicio de su movilidad (figura 3.11a). Por otra parte, los compuestos fenólicos son sustancias altamente complejantes y su abundancia covaría con la cantidad de Al extraído en KCl, en  $\text{LaCl}_3$  y en  $\text{CuCl}_2$  ( $r^2=0.63$ ,  $r^2=0.74$  y  $r^2=0.65$ , respectivamente). Como consecuencia, la fracción de Al ligado a materia orgánica en compuestos de baja estabilidad (Albe) también está relacionada ( $r^2=0.73$ ), aumentando con la abundancia de fenoles (figura 3.11 b). Estas asociaciones sugieren una implicación de las sustancias fenólicas en la

movilización de Al en la podzolización. La cantidad de Fe asociado a materia orgánica (Fep) y la cantidad de Fe adsorbido a materia orgánica en relación a la de Al (Fep/Alp) también están correlacionadas con la abundancia de fenoles ( $r^2=0.75$  y  $r^2=0.81$ , funciones exponenciales, figura 3.11 c y d), lo que sugiere que estos compuestos pueden intervenir en la movilización de Fe y su inmovilización en las muestras superiores del spódico.

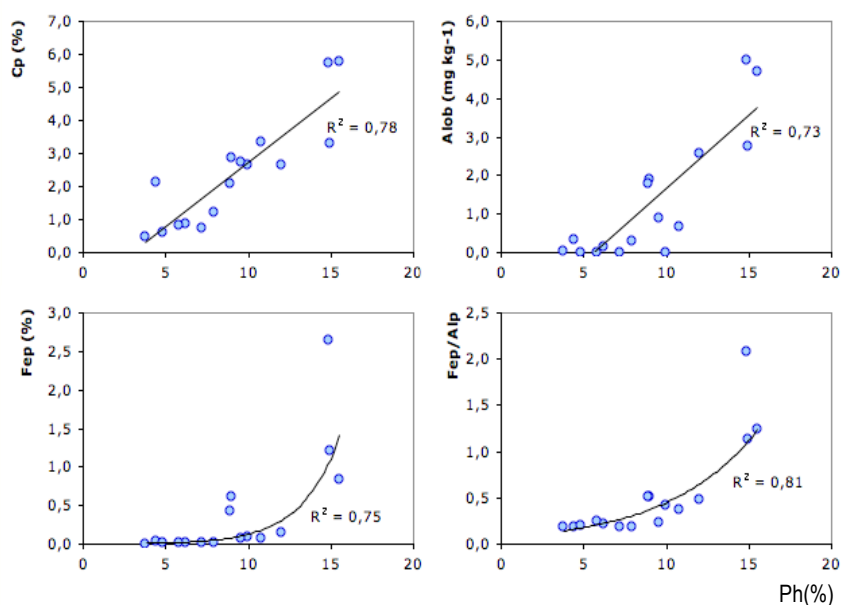


Figura 3.11. Relación de los fenoles con el C extraído con pirofosfato-Na (Cp), con el Al asociado a compuestos orgánicos en complejos de estabilidad baja (Alob), con el Fe extraído con pirofosfato-Na (Fep) y con la relación molar entre el Al y el Fe asociados a materia orgánica (Fep/Alp).

Adicionalmente, la abundancia de fenoles tiene correlación directa ( $r^2=0.71$ ) con las puntuaciones de las muestras en el primer factor del análisis por componentes principales discutido en el Capítulo 1, de las 24 variables utilizadas para caracterizar la podzolización. Este factor fue interpretado como expresión de la movilización e inmovilización de metales, por lo tanto, como reflejo de la intensidad del proceso de podzolización. El análisis incluyó a las 170 muestras de los siete podzoles estudiados en los distintos ambientes, lo que podría sugerir que el papel de los compuestos fenólicos en la iluviación observado en el suelo ACB-I, quizás podría ser generalizable a otros podzoles. En siguientes fases de esta investigación se tratará de profundizar en este aspecto.

Dentro del grupo de los fenoles, el fenol propiamente dicho es el compuesto mas abundante. Su variación con la profundidad está relacionada con la variación de la cantidad de Al extraído mediante  $\text{CuCl}_2$  (AlCu,  $r^2=0.66$ ) y con la cantidad de Al en compuestos organometálicos de estabilidad media (Alom,  $r^2=0.64$ ) (figura 3.12). El Alom supone un  $45 \pm 17\%$  del Al ligado a materia orgánica de todo el suelo (y más del 60% en el horizonte A), por lo que la relación del fenol con esta fracción sugiere que su participación en el proceso es cuantitativamente

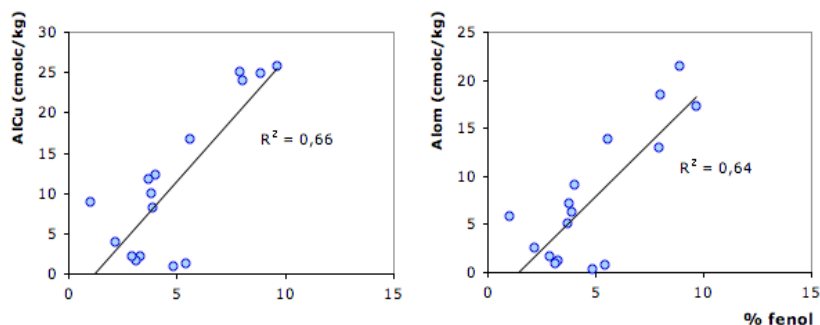


Figura 3.12. Relación de la abundancia de Fenol (en %) con la cantidad de Al extraído con  $\text{CuCl}_2$  (AlCu) y con la cantidad de Al asociado a materia orgánica en compuestos de estabilidad media (Alom), ambos en cmolc/kg.

relevante. Además, Alom es la única fracción de Al con un comportamiento similar frente al F1 del análisis por componentes principales del Capítulo 1, para los siete podzoles independientemente de la localización geográfica o las condiciones edafogenéticas particulares. Esto apunta a que la participación del fenol en los procesos de movilización de Al podría ser generalizable a otros podzoles. Esta posibilidad se examinará en siguientes fases de esta investigación.

A pesar de que no se encontraron correlaciones estadísticas entre los bencenos y los compuestos poliaromáticos con la cantidad de C y Cp, no se descarta que sus precursores estén sometidos a procesos de iluviación. Buurman et al. (2009) detectaron abundancias relativamente altas de poliaromáticos en la materia orgánica extraíble de horizonte B en podzoles del Lago Michigan, e interpretan que éstos tienen origen en materia orgánica carbonizada iluviada.

La variación de la abundancia de los bencenos con la profundidad tiene correlación directa con la relación molar Alp+Fep/C ( $r^2=0.76$ , figura 3.14a) y con la variación de la cantidad de Al acumulado (AlTacum,  $r^2=0.68$ , figura 3.14b), lo que sugiere que posiblemente están implicados en los mecanismos de adsorción e inmovilización de Al. La acumulación de Fe (FeTacum) tiene una correlación baja con los bencenos (FeTacum,  $r^2=0.26$ , figura 3.13c), a consecuencia de un "exceso" de Fe en ACB-I-13 y -14 con respecto a la tendencia formada por el resto de las muestras (excluyendo a ACB-I-13 y -14, la correlación aumenta hasta  $r^2=0.65$ ).

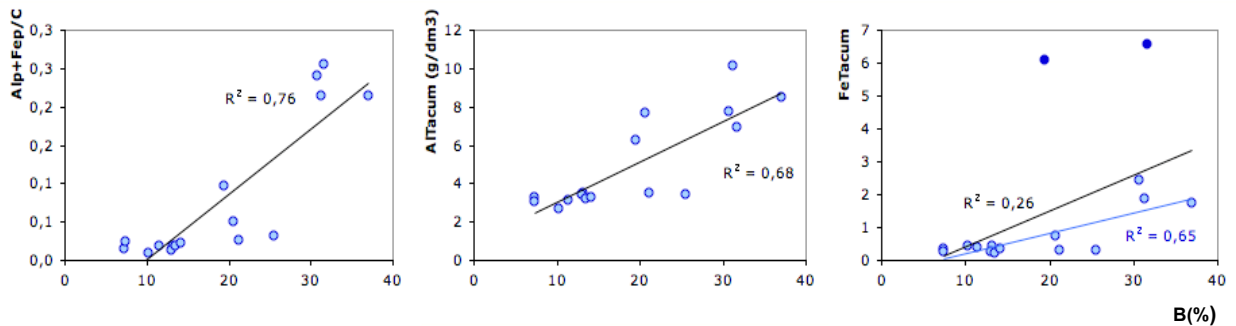


Figura 3.13. Relación de los bencenos con la relación molar Alp+Fep/C, que es una estimación de la cantidad de metales complejados por mol de C; la cantidad de Al acumulado por unidad de volumen (AlTacum) y la cantidad de Fe acumulado por unidad de volumen (FeTacum), el coeficiente de correlación ( $r^2$ ) excluyendo las muestras ACB-I-13 y -14 (●) se muestra en azul.

Lo mismo ocurre en el caso de los compuestos poliaromáticos, cuya correlación con la acumulación de Fe aumenta desde  $r^2=0.60$  hasta  $r^2=0.82$  excluyendo a ACB-I-13 y -14 (3.14c). Esto indica que la inmovilización de Fe en estas muestras no depende de la proporción de los precursores de los bencenos y poliaromáticos. La relación de los compuestos poliaromáticos con la adsorción y acumulación de Al (estimada mediante la relación Alp/Cp y AlTacum) está controlada por la muestra ACB-I-13. En ésta se observa un "defecto" de Al en relación a la tendencia establecida por el resto de las muestras (excluyendo esta muestra las correlaciones con Alp/Cp aumentan desde  $r^2=0.49$  hasta  $r^2=0.86$  y con AlTacum desde  $r^2=0.69$  hasta  $r^2=0.87$ , figura 3.13a y 3.13b). Por lo tanto, parece que al menos una parte del precursor de los poliaromáticos detectados en esta muestra no participa en la adsorción de Al. Esta disociación entre la cantidad de Fe y Al adsorbidos y la abundancia de bencenos y poliaromáticos en la muestra de transición E/B (ACB-I-13) y la superior del

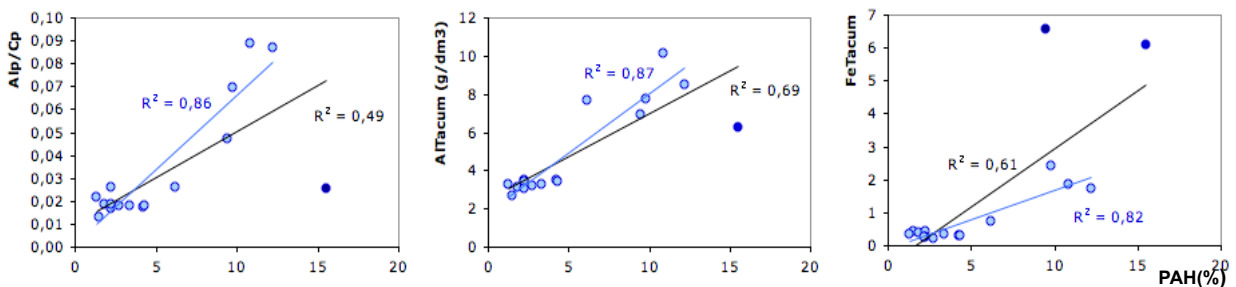


Figura 3.14. Relación de los compuestos poliaromáticos con la relación molar Alp/C, que es una estimación de la cantidad de Al complejados por mol de C extraíble en pirofosfato-Na; la cantidad de Al acumulado por unidad de volumen (AlTacum) y la cantidad de Fe acumulado por unidad de volumen (FeTacum). Para las tres gráficas, en color azul se representan las correlaciones obtenidas excluyendo la muestra ACB-I-13 (●).

spódico (ACB-I-14), concuerdan con la precipitación diferencial de complejos orgánicos con Fe y Al detectada en el Capítulo 1. Sin embargo, como se comentó anteriormente, es necesario tener en cuenta la posibilidad de que parte de la abundancia de los bencenos y los poliaromáticos podría tener origen en ciclizaciones artificiales durante la pirólisis. Sería necesaria una eliminación de los metales previa al análisis para excluir esta posibilidad.

Una situación similar la observamos en el caso de los compuestos nitrogenados. Diversos autores encontraron productos de pirólisis de biomasa nitrogenada (piridinas y pirroles) en la composición de la materia orgánica disuelta (DOM) en podzoles (Buurman et al., 2005; Nierop y Buurman, 1999), por lo tanto, se considera que los precursores de éstos productos de pirólisis son susceptibles de ser iluviados. Sin embargo, en este estudio, no se encontró ninguna relación entre los compuestos nitrogenados y la cantidad de C extraíble en pirofosfato-Na, ni con la cantidad de Al o Fe ligados a materia orgánica. En cambio, al igual que los compuestos poliaromáticos, sí tienen correlación con la relación molar Alp+Fep/C ( $r^2=0.61$ ) y la cantidad de Al acumulado (Alacum,  $r^2=0.68$ ). Ambas relaciones son mayores si consideramos sólo a los pirroles (pirrol y C1-pirrol): la relación con Alacum aumenta hasta  $r^2=0.78$  y con Alp+Fep/C hasta  $r^2=0.81$  y con Alp/Cp hasta  $r^2=0.85$ . Por lo tanto, la abundancia de compuestos nitrogenados parece tener relación con la adsorción y acumulación de metales en el horizonte spódico. La ausencia de correlación con las fracciones extraíbles de Fe, Al y C podría estar relacionada con la posiblemente múltiple procedencia de la biomasa nitrogenada en el horizonte B, que puede ser degradativa (como se deduce de la proyección F1/F2 del análisis por componentes principales), biomasa carbonizada (Knicker et al., 2010) y/o iluviación.

La abundancia relativa de alcanos y alquenos de cadena lineal y ramificada es independiente de la cantidad de C, lo que sugiere que los compuestos de los que proceden no tienen relación con los mecanismos que provocan la migración en profundidad de compuestos orgánicos, ni en su precipitación. Tampoco están implicados en los procesos de transporte y precipitación de metales, como indica la correlación inversa de las abundancias de estos compuestos con el Alp ( $r^2=0.82$ ), con Fep ( $r^2=0.87$  mediante función exponencial) y con la cantidad de Al y Fe complejados por mol de C (estimada mediante la relación molar (Alp+Fep)/C). Sí hay correlación directa con el contenido de SiT ( $r^2=0.74$ ). Esta covarianza no se debe a una causalidad común, aunque en cierto modo ambas propiedades están relacionadas. La variación vertical de alcanos y alquenos parece expresar el efecto de la descomposición preferente y/o migración de otras fracciones orgánicas, que provoca un enriquecimiento relativo de éstos en el horizonte E (Buurman et al., 2005, 2007b). Simultáneamente, las condiciones de fuerte alteración mineral a las que está sometido el horizonte E provocan la lixiviación de Fe, Al y otros elementos móviles y, secundariamente, un enriquecimiento relativo en Si. Este carácter residual de los alcanos y alquenos y del Si en el horizonte E se traduce en correlación estadística entre ambas variables.

La abundancia relativa de los alquilbencenos parece deberse, bien a la modificación térmica de cadenas alifáticas, o bien a su ciclización artificial catalizada por minerales (aunque por lo menos en el caso del horizonte E esta posibilidad es poco probable, dado el bajo contenido en metales en las muestras con alto contenido en alquilbencenos). La distribución de estos compuestos no tiene correlación reseñable con ninguno de los parámetros utilizados para caracterizar el transporte y la precipitación de metales con la podzolización, por lo que no parecen intervenir en los mecanismos de iluviación.

### 3.3.5. Hipótesis edafogenética

Estas relaciones de los compuestos orgánicos con las variables representativas de los mecanismos de la podzolización, parecen indicar que la eluviación-iluviación es un mecanismo relevante de redistribución de la materia orgánica en este suelo.

La degradación de ligninas constituye una fuente importante de materia orgánica disuelta (DOM). De hecho, estudios recientes (Titeux y Delvaux, en prensa) mostraron que las ligninas son la fuente principal de DOC en el horizonte O de podzoles de la zona templada, con una contribución por encima de la de compuestos más humificados, de acuerdo con las observaciones de Guggenberger et al. (1994). Este mecanismo puede liberar compuestos fenólicos de bajo peso molecular que, junto con cantidades variables de otros (poli)fenoles (taninos, pigmentos) y probables aportaciones de carbohidratos, proteínas y otros biopolímeros como la suberina, procedentes de la materia vegetal relativamente fresca, explicarían la abundancia de fenoles detectada en estas muestras, así como las abundancias decrecientes con la profundidad de marcadores de polisacáridos y de ligninas. Como consecuencia, la degradación de estas sustancias y la evacuación de sus



productos como DOM conduciría a la progresiva evolución hacia una composición residual, relativamente enriquecida en compuestos más recalcitrantes, como la encontrada en el horizonte E.

La DOM derivada de estos procesos degradativos es ácida (Ertel et al. 1986) y se encuentra enriquecida en fenoles (especialmente ácidos fenólicos), hexosas y aminoazúcares (Kaiser et al., 2004). Los ácidos fenólicos, y sus análogos oligoméricos y poliméricos de bajo peso molecular, son en general, fuertemente complejantes (Bloomfield, 1957; Davies, 1970, de Coninck, 1980; Evans, 1980; McKeague et al., 1986; Mench et al., 1988; Nornberg et al., 1993; Nierop y Verstraten, 2002), aunque este poder complejante depende de las características de la vegetación (Nornberg et al., 1993). Durante la migración vertical se produciría la alteración de minerales y adsorción de metales, como sugiere la correlación de los fenoles con el Al y Fe extraíbles y el Al asociado a materia orgánica en complejos de baja estabilidad, hasta alcanzar la saturación de las posiciones de adsorción, produciéndose su precipitación. Este mecanismo explica la existencia de un sistema empobrecido en compuestos orgánicos, minerales alterables y metales que se detecta en el horizonte E. Ya de Coninck (1980) propuso que el proceso de podzolización era consecuencia de la movilización en superficie de sustancias fenólicas y taninos, que adsorben metales y forman complejos organometálicos solubles (Kaal et al., 2005) que migran verticalmente hasta alcanzar una cierta relación metal/C que produce su precipitación.

Por otra parte, durante su migración a través del suelo, los carbohidratos que contiene la DOM sufren, probablemente, mineralización, y los aminoazúcares degradación a otros compuestos nitrogenados, por lo que la composición de la DOM se enriquecería en fenoles y compuestos nitrogenados. Por lo tanto, los productos predominantes en la materia orgánica disuelta que alcanza el horizonte spódico serían estos compuestos, con cantidades importantes de Al y Fe complejados. Las abundancias altas de fenoles detectadas en la parte inferior del horizonte E y en el B, se justificarían mediante este mecanismo, ya que la producción de fenoles in situ se encuentra limitada por la baja abundancia de biocomponentes productores de fenoles (proteínas, lignina, carbohidratos) en estas muestras. Esto concuerda con las observaciones de otros autores en podzoles de la zona templada. Nierop y Buurman (1999) detectaron pirroles, piridina e indoles entre los productos de pirólisis de DOM en podzoles de distintos grados de desarrollo en los Países Bajos. Buurman et al. (2005) encontraron que la materia orgánica iluviada parece contener fenol, metilfenoles, piridina y pirrol, y productos pequeños de polisacáridos como el 2-metilfurano, en mayores proporciones que la materia orgánica procedente de raíces, cuya composición es más rica en alcanos y alquenos derivados de suberinas (Nierop y Buurman, 1999b). La composición encontrada en el horizonte B del suelo ACB-I es compatible con esta composición de la materia orgánica iluviada. Una vez inmovilizada en el horizonte spódico la materia orgánica iluviada puede sufrir transformaciones mediante mecanismos edáficos de degradación (microbiana y/o química) que pueden modificar su composición. No se detectaron aportes relevantes de productos procedentes de raíces en los horizontes B, por lo que no se consideran importantes para la acumulación de materia orgánica en el horizonte spódico, a diferencia de lo propuesto por otros autores para podzoles boreales (Buurman y Jongmans, 2005).

Los compuestos aromáticos y poliaromáticos parecen estar relacionados con los mecanismos de inmovilización de metales. No se encontraron evidencias de la iluviación de estos compuestos, sin embargo sí parecen intervenir en la adsorción de metales y en la acumulación de Fe y Al. Sin embargo, la posibilidad de que estos compuestos sean producto de ciclizaciones artificiales durante la pirólisis nos impide discriminar con certeza si su abundancia está relacionada con mecanismos edáficos.

### **3.3.6. Influencia de la composición de la materia orgánica sobre su acumulación en el horizonte spódico**

La gran abundancia de compuestos aromáticos y poliaromáticos del horizonte B parece indicar que la composición de su materia orgánica está, en gran medida, relacionada con procesos de quema. Las principales modificaciones químicas que produce la carbonización de la materia orgánica son deshidratación, aromatización, pérdida de grupos carboxílicos y metoxílicos, condensación de carbohidratos en estructuras de tipo furano y enriquecimiento en compuestos nitrogenados aromáticos (González-Pérez et al., 2004; Knicker et al., 2005). El conjunto de materiales resultantes presenta una elevada aromaticidad y resistencia a la biodegradación (Forbes et al., 2006). Por lo tanto, la presencia de material orgánico quemado puede ser parcialmente responsable de la acumulación en el spódico de ACB-I, como mecanismo complementario a la iluviación, y contribuiría a explicar sus contenidos de materia orgánica. La importancia relativa de este mecanismo no ha sido determinada, pero, como proponen Kaal et al (2008), la carbonización ha de ser considerada como una posible contribución al incremento de la acumulación de materia orgánica en este suelo.



Esta preservación de la materia orgánica carbonizada puede estar, además, favorecida por un efecto protector frente a la degradación microbiana, mediante adsorción de metales y superficies minerales (Fernández et al., 1997). Czimczik y Masiello (2007) propusieron que el tiempo de residencia de la materia orgánica carbonizada en suelos ácidos aumenta por la interacción con una matriz mineral reactiva. Este efecto puede afectar a la acumulación de materia orgánica total. Kaal et al (2008) encontraron que esta combinación de mecanismos es la causa de la preservación a largo plazo de la materia orgánica en suelos coluviales ricos en materia orgánica.

La gran abundancia de sustancias fenólicas en el horizonte B podría provocar, adicionalmente, un efecto aleloquímico que favorecería la acumulación de compuestos orgánicos, inhibiendo la actividad microbiana (Northup et al., 1995; Stockli, 1991) mediante toxicidad directa o por afectar a la disponibilidad de ciertos elementos, como el N o el Fe (Schimel et al., 1996; Mila et al., 1996). Sin embargo, mediante Py-GC/MS no es posible obtener información suficiente acerca de la composición molecular de los compuestos fenólicos, por lo que no podemos estimar el alcance de esta toxicidad. Por otra parte, no se conoce con certeza la relevancia de este efecto en horizontes B, debido a la gran reactividad de los fenoles hacia la matriz mineral del suelo y su rápida desaparición de la disolución al alcanzar el horizonte spódico.

Todos estos procesos estarían, eventualmente, actuando de forma sinérgica y adicional al efecto del pH ácido y la escasa cantidad de nutrientes condicionados por la mineralogía, permitiendo una acumulación notable de materia orgánica a pesar de las condiciones templado-húmedas y de buen drenaje en las que se desarrolla el suelo ACB-I.

### 3.3.7. Relación entre la composición de la materia orgánica y la dinámica del plomo

La fuerte capacidad complejante de metales de los (poli)fenoles provoca que otros metales, como el Pb, puedan ser movilizados de la misma forma que ocurre con el Al y el Fe. En efecto, la cantidad de Pb total (PbXRF) y extraíble en ácido (PbICP, en el Capítulo 2 se detalla la variación vertical de las concentraciones), están fuertemente correlacionados con la

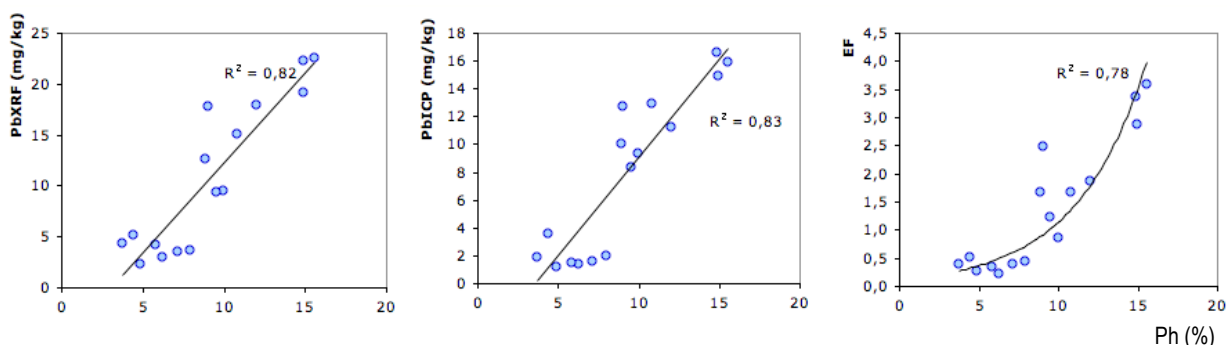
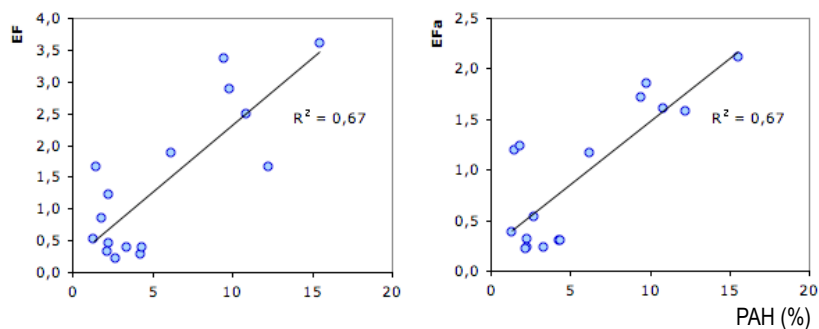


Figura 3.15. Relación de los fenoles con: (a) la concentración de Pb total, (b) la concentración de Pb extraíble en ácido (PbICP) y (c) los factores de enriquecimiento de Pb total frente a la cantidad de Zr (EF).

abundancia de fenoles ( $r^2=0.82$ ,  $r^2=0.83$ , respectivamente, figura 3.15). También lo están los factores de enriquecimiento en Pb total con respecto al Zr (EF,  $r^2=0.78$ , función exponencial, figura 3.15) e inversamente con la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , aunque sólo en las muestras de los horizontes A y E, que son en las que se detecta presencia de Pb de contaminación ( $r^2=0.66$ ). Estos resultados, parecen sugerir que el Pb es complejoado y transportado por este tipo de compuestos orgánicos. En particular, la correlación con la cantidad de PbICP, que representa al Pb extraíble en ácido, es ilustrativa (3.15 b). La mayor parte de éste en los horizontes A y E procede de deposición atmosférica. Es, por lo tanto, un aporte desde la superficie del suelo y es transportado verticalmente hacia abajo. Lo mismo parece ocurrir con los fenoles, que son originados principalmente en la superficie por la degradación de la hojarasca y migran hacia mayores profundidades. La correlación (inversa) de los fenoles con la relación isotópica  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  refuerza esta interpretación.

Los compuestos poliaromáticos, por su parte, están correlacionados con los factores de enriquecimiento con respecto al Zr, tanto en muestra total como en muestra calcinada (EF y EFa,  $r^2=0.67$  para ambas relaciones, figura 3.16). Esto podría sugerir que el Pb que se detecta en las muestras tras la calcinación se encuentra asociado a estos compuestos. Los

poliaromáticos son compuestos recalcitrantes, que parecen originarse principalmente por quema de la materia orgánica del suelo, por lo que es posible que resistan la combustión y retengan metales en las muestras calcinadas. Esto concuerda con los resultados del Capítulo 2, de los que se deducía que una parte del Pb en las muestras calcinadas estaba probablemente asociado a materia orgánica resistente a la combustión a 550°C.



3.16. Relación de los compuestos poliaromáticos con: (a) los factores de enriquecimiento de Pb total frente a la cantidad de Zr (EF) y (b) los factores de enriquecimiento de Pb total frente a la cantidad de Zr en las muestras calcinadas (EFa).



### 3.4. CONCLUSIONES

Las muestras de los horizontes O y A contienen abundancias altas de fragmentos de lignina, polisacáridos y compuestos alifáticos de cadenas largas, es decir, productos característicos de la materia orgánica fresca y poco degradada. La disminución de las abundancias de estos compuestos con la profundidad parece ser consecuencia de los mecanismos de degradación, cuya expresión es evidente en el horizonte E. En éste, los alcanos y alquenos de cadena corta, sus análogos ramificados y los alquilbencenos son los compuestos predominantes, a consecuencia de los procesos de acumulación residual mediante pérdida selectiva de los compuestos más lábiles. Los mecanismos responsables de esta acumulación son, probablemente la preservación selectiva de éstos compuestos ante la degradación, la migración de sustancias solubles y la relativamente escasa contribución de materia orgánica fresca de raíces.

En la composición de la materia orgánica del horizonte B destacan las altas abundancias de fenoles, compuestos nitrogenados (incluyendo benzonitrilo), benzofuranos y compuestos aromáticos y poliaromáticos. Los mecanismos que producen esta composición parecen ser la iluviación de sustancias desde los horizontes superiores (responsable de la abundancia de fenoles y de parte de los compuestos nitrogenados) junto con procesos de descomposición microbiana y de quema de la materia orgánica del suelo (cuya aportación son las altas abundancias de bencenos y poliaromáticos además de cantidades variables de compuestos nitrogenados).

La eluviación-iluviación de sustancias orgánicas parece ser un mecanismo importante en la redistribución de materia orgánica y metales en el suelo, de acuerdo con las teorías clásicas de la podzolización (McKeague et al, 1978; de Coninck, 1980). Se encontraron indicios de que los compuestos fenólicos contribuyen de forma relevante en la complejación, transporte y precipitación de metales (Fe, Al y Pb). Éstos, parecen ser principalmente un producto de la degradación de ligninas en la superficie y migrar verticalmente como parte de la materia orgánica disuelta, adsorbiendo metales, hasta alcanzar el horizonte spódico, en cuya parte superior se dan las mayores abundancias de estos compuestos.

Los compuestos aromáticos y poliaromáticos y los nitrogenados, parecen relacionados con la adsorción e inmovilización de metales (incluido el Pb) en el horizonte spódico, pero no se encontraron indicios de su implicación en el transporte.

Adicionalmente a la iluviación, otros mecanismos pueden estar influyendo en la acumulación de materia orgánica en el spódico, tales como la preservación de los compuestos debido a la recalcitrancia de los procedentes de material carbonizado y el efecto protector ante la degradación de los metales adsorbidos (Kaal et al, 2008). La convergencia de estos mecanismos con otros como la inhibición de la actividad microbiana por acidez y escasez de nutrientes, puede ser importante para la acumulación de materia orgánica en el spódico de este suelo, dado que se desarrolla en condiciones templadas y de buen drenaje. Mediante la técnica utilizada, no se han detectado aportes de materia orgánica de raíces que contribuyan a la acumulación de materia orgánica en los horizontes subsuperficiales, al contrario que en otros podzoles bien drenados principalmente de zonas boreales (Buurman y Jongmans, 2005). No obstante, es conveniente la aplicación de técnicas complementarias (como la *thermally assisted hydrolysis and methylation*-TM-GC/MS) para dilucidar esta cuestión.



### Referencias bibliográficas utilizadas.

- Abadín, J., Gonzalez-Prieto S.J., Carballas T.; 1998: Soil N biochemical diversity and numerical taxonomy as tools in the pedogenetic study of a fossil profile. *Geoderma*, 85, 341 – 355
- Alcañiz, J.M., Granada, E., Comellas, L., 1994: Simulating the effects of burning on soil organic matter in a forest soil studied by pyrolysis gas chromatography. In: Senesi, N., Miano, T.M. (Eds.), *Humic substances in the global environment and implications on human health*. Elsevier, Amsterdam, pp. 205–212.
- Almendros, G.; Guadalix, M.E.; González-Vila, F.J.; Martín, F.; 1996: Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins. *Organic Geochemistry*, Oxford, v. 24, n. 7, p. 651-659.
- Almendros, G., Martín F., Gonzalez-Vila F.J.; 1988: Effects of fire on humic and lipid fractions in a Dystric Xerochrept in Spain. *Geoderma*, 42: 115-127.
- Anderson, H.A.; Berrow, M.L.; Farmer, V.C.; Hepburn, A.; Russel, J.D.; Walker, A.D.; 1982: A reassessment of podzol formation processes. *Journal of Soil Science*, Oxford, v. 33, p. 125-136.
- Baker, R.T., Smith, H.G.; 1920: A Research On The Eucalypts Especially In Regard To Their Essential Oils, en R. T. Baker 2008: A Research On The Eucalypts Of Tasmania And Their Essential Oils. Borah Press. ISBN-10: 1443779288.
- Beyer, L., Schulten, H.R., Frund, R.; 2002: Properties and composition of soil organic matter in forest and arable soils of Schleswig-Holstein. 1. Comparison of morphology and results of wet chemistry, CPMAS-13C -NMR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 155, 345-354.
- Bloomfield C.; 1953: A study of podzolization. Part I. The mobilization of iron and aluminium by Scots pine needles. *Journal of Soil Science*, 4: 5 –16.
- Bloomfield C.; 1954: A study of podzolization. Part V. The mobilization of iron and aluminium by aspen and ash leaves. *Journal of Soil Science*, 5: 50 –56.
- Bravard, S., Righi, D., 1991: Characterization of fulvic and humic acids from an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, 48, 151–162.
- Buurman, P., Jongmans, A.G.; 2002: Podzolization: An additional paradigm. *Edafologia*, Vol. 9 2, pp. 107-114.
- Buurman, P., Jongmans, A.G.; 2005: Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125:71-83.
- Buurman, P., van Bergen, P.F., Jongmans, A.G., Meijer, E.L., Duran, B., van Lagen. B.; 2005: Spatial and temporal variation in podzol organic matter studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and micromorphology. *European Journal of Soil Science*, 56:253-270.
- Buurman, P., Nierop, K.G.J., Pontevedra-Pombal, X., Martínez-Cortizas, A.; 2006: Molecular chemistry by pyrolysis-GC/MS of selected samples of the Penido Vello peat deposit, Galicia, NW Spain. p. 217-240. In I.P. Martini et al. (ed.) *Peatlands: Evolution and records of environmental and climate changes*. Elsevier, Amsterdam.
- Buurman, P., Nierop, K.G.J.; 2007: NaOH and Na<sub>4</sub>P<sub>207</sub> extractable organic matter in two allophanic volcanic ash soils of the Azores Islands: Quantified pyrolysis-GC/MS data and factor analysis. p. 401-410. In O. Arnalds et al. (ed.) *Soils of volcanic regions in Europe*. Springer-Verlag, Berlin.
- Buurman, P., Petersen, F., Almendros, G.; 2007: Soil organic matter chemistry in allophanic soils: A pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. *European Journal of Soil Science*, 58:1330-1347.
- Buurman, P., Schellekens, J., Fritze, H., Nierop, K.G.J.; 2007: Selective depletion of organic matter in motded podzol horizons. *Soil Biology and Biochemistry*, 39:607-621.
- Buurman, P., Jongmans, A.G., Nierop K.G.J.; 2008: Comparison of Michigan and Dutch Podzolized Soils: Organic Matter Characterization by Micromorphology and Pyrolysis-GC/MS. *Soil Science Society of America Journal*, 72:1344-1356 .
- Chefetz, B., Salloum, M.J., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G., 2002: Structural components of humic acids as determined by chemical modifications and Carbon-13 NMR, pyrolysis, and thermochemolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1159-1171.
- Czimczik, C.I., Masiello, C.A., 2007: Controls on black carbon storage in soils. *Global Biogeochemical Cycles* 21, GB3005. doi:10.1029/2006GB00279.
- De Coninck, F.; 1980: Major mechanisms in formation of spodic horizons. *Geoderma*, 24: 101-128.
- de la Rosa, J.M., Knicker, H., López-Capel, E., Manning, D.A.C., González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J.; 2008: Direct detection of black carbon in soils by Py-GC/MS, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and thermogravimetric techniques. *Soil Science Society of America Journal*, 72, 258-267.

- Ertel, J.R., Hedges, J.I., Devol, A.H., Richey, R.R., Ribeiro, M.N., 1986: Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnology and Oceanography*, 31, 739-754.
- Evans, L.J., 1980: Podzol development north of Lake Huron in relation to geology and vegetation. *Canadian Journal of Soil Science* 60, 527-539.
- Evans L.J.; 1989: Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology*; 23:1046 –1056.
- Farmer, V. C, Lumsdon, D. G.; 2001: Interactions of fulvic acid with aluminium and a proto-imogolite sol: the contribution of E-horizon eluates to podzolization. *European Journal of Soil Science*, 52, 177-188.
- Fernández, I., Cabaneiro, A., Carballas, T.; 1997: Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil Biology and Biochemistry*, 29, 1-11.
- Forbes, M.S., Raison, R.J., Skjemstad, J.O.; 2006: Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. *The Science of the Total Environment*, 370, 190-206.
- Gadel, F., L. Serve, M. Benedeni, L.C. da Cunha, and J.L. Blazi.; 2000: Biogeochemical characteristics of organic matter in the particulate and colloidal fractions downstream of the Rio Negro and Solimões confluence. *Agronomic*, 20:477-490.
- Genw, W., Boon, J. J., Faix, O.; 1987: Characterization of beech milled wood lignin by pyrolysis-gas chromatography-photoionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59, 508-513.
- González-Pérez, J.A., González-Vila, F.J., Almendros, G., Knicker, H., 2004: The effect of fire on soil organic matter - a review. *Environment International* 30, 855-870.
- Goossens, H., de Leeuw, J. W., Schenck, P. A., Brassell, S. C.; 1984: Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils. *Nature*, 312, 440-442.
- Guggenberger, G., Zech, W., Schulten, H.R.; 1994: Formation and mobilization pathways of dissolved organic carbon: evidence from chemical structural studies of organic carbon fractions in acid forest floor solutions. *Organic Geochemistry*, 21, 51 – 66.
- IUSS-World Reference Base for Soil Resources. Working Group WRB 2007: World reference base for soil resources 2006: World Soil Resources Reports 103, FAO, Rome.
- Kaal, J., Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M., 2005: Retention of tannic acid and condensed tannin by Fe-oxide-coated quartz sand. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287: 72-79.
- Kaal, J., Baldock, J.A., Buurman, P., Nierop, K.G.J., Pontevedra-Pombal, X., MartínezCortizas, A., 2007: Evaluating pyrolysis-GC/MS and BC CPMAS NMR in conjunction with a molecular mixing model of the Penido Vello peat deposit, NW Spain. *Organic Geochemistry* 38, 1097-1111.
- Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Buurman, P., Criado Boado, F., 2008: 8000 yr of black carbon accumulation in a colluvial soil from NW Spain. *Quaternary Research*, 69, 56-61.
- Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Nierop, K.G.J., Buurman, P. 2008: A detailed pyrolysis-GC/MS analysis of a black carbon-rich acidic colluvial soil (Atlantic ranker) from NW Spain. *Applied Geochemistry*, 23, 2395-2405.
- Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Nierop, K.G.J.; 2009: Characterisation of aged charcoal using a coil probe pyrolysis-GC/MS method optimised for black carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85 408-416
- Kaal, J., Brodowski, S., Baldock, J.A., Nierop, K.G.J., Cortizas, A.M., 2008: Characterisation of aged black carbon using pyrolysis-GC/MS, thermally assisted hydrolysis and methylation (THM), direct and cross-polarisation C-13 nuclear magnetic resonance (DP/CP NMR) and the benzenepolycarboxylic acid (BPCA) method. *Organic Geochemistry* 39 (10), 1415-1426. organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma*, 100 (1-2), 1-24.
- Kaal, J., Martínez Cortizas, A., Eckmeier, E., Costa Casais, M., Santos Estévez, M., Criado Boado, F., 2008: Holocene fire history of black colluvial soils revealed by pyrolysis-GC/MS: a case study from Campo Lameiro (NW Spain). *Journal of Archaeological Science*, 35, 2133-2143.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L., Zech, W.; 2002: The composition of dissolved organic matter in forest soil solutions: Changes induced by season and passage through the mineral soil. *Organic Geochemistry*. 33:307-318.
- Kaiser, K., Guggenberger, G., Haumaier, L.; 2004: Changes in dissolved lignin-derived phenols, neutral sugars, uronic acids, and amino sugars with depth in forested Haplic Arenosols and Rendzic Leptosols. *Biogeochemistry*, 70: 135-151.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E., 2003: Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, 113, 273 – 291.

- Knicker, H., González-Vila, F.J., Polvillo, O., González-Pérez, J.A., Almendros, G., 2005: Fire-induced transformation of C- and N-forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*). *Soil Biology and Biochemistry*, 37, 701-718.
- Knicker, H., Almendros, G., González-Vila, F.J., González-Pérez, J.A., Polvillo, O., 2006: Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study. *European Journal of Soil Science* 57, 558-569.
- Lundström, U. S., van Breemen, N., Bain, O.; 2000: The podzolization process. A review. *Geoderma*, 94, 91-107.
- Lundström, U. S., van Breemen, N., Bain, D., van Hees, P. A. W., Giesler, R., Gustafsson, J. P., Ilvesniemi, H., Karlton, E., Melkerud, P-A, Olsson, M, Riise, G., Wahlberg, O., Bergelin, A, Bishop, K., Finlay, R., Jongmans, A.G., Magnusson, T., Mannerkoski, H., Nordgren, A, Nyberg, L., Starr, M, Tau Strand, L.; 2000: Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries. *Geoderma* 94, 335-353.
- McKeague, J. A, Ross, G. J., Gamble, O. S., 1978: Properties, criteria of classification and genesis of podzolic soils in Canada in Mahaney, W. C. (ed.): *Quaternary soils*. Geological Abstracts, Norwich, pp. 27-60.
- Mench, M., Morel, J.L., Guckert, A., Guillet, B., 1988: Metal binding with root exudates of low molecular weight. *Journal of Soil Science*, 39, 521±527.
- Mila, I., Scalbert, A., Expert, D. 1996: Iron withholding by plant polyphenols and resistance to pathogens and rots. *Phytochemistry*, 42:1551-1555.
- Naafs, D.E.W. 2004: What are humic substances? A molecular approach to the study of organic matter in acid soils. Ph.D. Thesis, University of Utrecht, pp. 99-106 (Chapter 9).
- Nierop, K.G.J., Buurman, P.; 1998: Composition of soil organic matter and its water-soluble fraction under young vegetation on drift sand, central Netherlands. *European Journal of Soil Science*, 49:605-616.
- Nierop, K.G.J.; 1998: Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Organic Geochemistry*, 29:1009-1016.
- Nierop, K.G.J.; 1999: Origin and fate of organic matter in sandy soils along a primary vegetation succession. ISBN: 90-5485-997-0. Universal Press, Science Publishers. Veenendaal.
- Nierop, K.G.J., Buurman, P., de Leeuw, J.W.; 1999: Effect of vegetation on chemical composition of H horizons in incipient podzols as characterized by  $^{13}\text{C}$ -NMR and pyrolysis-GC/MS. *Geoderma*, 90: 111-129.
- Nierop, K.G.J., Buurman, P.; 1999: Insoluble organic matter fractions in incipient podzol-B horizons: Preservation of aliphatic biopolymers from roots. *Humic Substances Environ.* 1:29-37.
- Nierop, K.G.J., Buurman, P.; 1999: Water-soluble organic matter in incipient podzols: accumulation in B horizons or in fibres? *European Journal of Soil Science*, 50:701-711.
- Nierop, K.G.J., van Lagen, B., Buurman, P.; 2001: Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. *Geoderma*, 100, 1-24.
- Nierop, K.G.J., Verstraten, J.M.; 2003: Organic matter formation in sandy subsurface horizons of Dutch coastal dunes in relation to soil acidification. *Organic Geochemistry*, 34:499-513.
- Nornberg, P., Sloth, L., Nielsen, K.E., 1993: Rapid changes of sandy soils caused by vegetation changes. *Canadian Journal of Soil Science*, 73, 459±468.
- Northup, R.R., Yu, Z., Dahlgren, R.A., Vogt, K.A., 1995: Polyphenol control of nitrogen release from pine litter. *Nature* 377, 227±229.
- Pastorova, I., R.E. Botto, P.W. Arisz, and J.J. Boon. 1994. Cellulose char structure: A combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrates Resource*, 262:27-47.
- Piccolo, A.; 2002: The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, vol.75. Academic Press.
- Rumpel, C., González-Pérez, J.A., Bardoux, G., Largeau, C., González-Vila, E.J., Valentin, C., 2007: Composition and reactivity of morphologically distinct charred materials left after slash-and-burn practices in agricultural tropical soils. *Organic Geochemistry*, 38, 911-920.
- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W., 1984: Pyrolysis - gas chromatography - mass spectrometry of soil polysaccharides, soil fulvic acids and polymaleic acid. *Organic Geochemistry*, 6, 287-293.
- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W., 1986: Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 9 (2), 99-119.



- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W., 1986: Lignin pyrolysis products: their structures and their significance as biomarkers. *Organic Geochemistry*, 10 (4–6), 869–876.
- Sáiz-Jiménez, C., de Leeuw, J.W., 1987: Chemical-structure of a soil humic-acid as revealed by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11, 367–376.
- Sáiz-Jiménez, C.; 1994: Analytical pyrolysis of humic substances: pitfalls, limitations, and possible solutions. *Environmental Science and Technology*, 28, 1773-1780.
- Sáiz-Jiménez, C.; 1994: Production of alkylbenzenes and alkylnaphthalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acids. A model reaction to understand the origin of some pyrolysis products from humic substances? *Naturwissenschaften*, 81, 451-453.
- Sáiz-Jiménez, C., 1995: Reactivity of the aliphatic humic moiety in analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 23, 955-961.
- Salberg, A.C.; 2009: Characterization of the physical and chemical networks in filled rubber compounds. PhD. Dissertation, University of Akron, pp. 89.
- Schellekens J., Buurman, P., Pontevedra-Pombal, X.; 2009: Selecting parameters for the environmental interpretation of peat molecular chemistry – A pyrolysis-GC/MS study. *Organic Geochemistry*, 40, 678–691
- Schimel, J. P., van Cleve, K., Cates, R. G., Clausen, T. P., Reichardt, P. B. 1996: Effects of balsam poplar (*Populus balsamifera*) tannins and low molecular weight phenolics on microbial activity in taiga foodplain soil: implications for changes in N cycling during succession. *Canadian Journal of Botany*, 74:84-90.
- Schmidt, M.W.I., Noack, A.G.; 2000: Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14, 777-793.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972: *Humic Substances in the Environment*. Marcel Dekker, New York.
- Schulten, H.R., Schnitzer, M., 1992: Structural studies on soil humic acids by Curie-point pyrolysis - gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Science*, 153, 205-224.
- Schulten, H.-R. and Sorge, C.. 1995: Pyrolysis methylation-mass spectrometry of whole soils. *European Journal of Soil Science*, 46: 567-579.
- Schulten, H.-R. Leinweber, P. and Theng, B.K.G., 1996: Characterization of organic matter in an interlayer clay-organic complex from soil by, pyrolysis methylation-mass spectrometry. *Geoderma*, 69: 105-118.
- Schulten, H.R., Schnitzer, M., 1998: The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biology and Fertility of Soils*, 26 (1), 1–15.
- Simpson, A.J., Watt, B.E., Graham, C.L., Hayes, M.H.B.; 1997: Humic substances from podzols under oak forest and a cleared forest site: I. Isolation and characterization. In: Hayes, M.H.B., Wilson, W.S. (Eds.), *Humic Substances in Soils, Peats and Waters—Health and Environmental Aspects*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 73 – 82.
- Simpson, A.J., Burdon, J., Graham, C.L., Hayes, M.H.B.; 1997: Humic substances from podzols under oak forest and a cleared forest site: II. Spectroscopic studies. In: Hayes, M.H.B., Wilson, W.S. (Eds.), *Humic Substances in Soils, Peats and Waters-Health and Environmental Aspects*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 83 – 92. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands. 404 pp.
- Skjemstad, J. O.; 1992: Genesis of podzols on coastal dunes in Southern Queensland: III. The role of aluminum-organic complexes in profile development, *Australian Journal of Soil Resource.*, 30, 645 – 665.
- Skjemstad, J. O., Fitzpatrick, R. W., Zarcinas, B. A., Thompson, C. H; 1992: Genesis of podzols on coastal dunes in Southern Queensland: II. Geochemistry and forms of elements as deduced from various soil extraction procedures, *Australian Journal of Soil Resource*, 30, 615 – 644.
- Soil Survey Staff. 1999: *Soil Taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. 2nd ed. U.S. Gov. Print. Office, Washington, De.
- Sorge, C., Schnitzer, M., Leinweber, P., Schulten, H.-R.; 1994: Molecular-chemical composition of organic matter in whole soil and particle-size fractions of a Spodosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Soil Science*, 158: 189-203.
- Stevenson, F.J., 1994: *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York: John Wiley, 496 p.
- Stockli, H. 1991: Influence of stemflow upon the decomposing system in two beech stands. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 28:265-286.
- Tegelaar, E.W., Deleeuw, J.W., Saizjimenez, C., 1989: Possible origin of aliphatic moieties in humic substances. *Science of the Total Environment*, 81–2, 1–17.

- Tegelaar, E.W., Hollman, G., van der Vegt, P., de Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995: Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry*, 23, 239–251.
- Titeux, H., Delvaux, B.; 2010: Properties of successive horizons in a thick forest floor (mor) reflect a sequence of soil acidification. *Geoderma*, en prensa.
- van Bergen, P.F., Flannery, M.B., Poulton, P.R., Evershed, R.P.; 1998: Organic geochemical studies of soils from Rothamsted Experimental Station: III. Nitrogen-containing macro molecular moieties in soil organic matter from Geescroft Wilderness. p. 321-328. In B.A. Stankiewicz and P.F. van Bergen (ed.) *Nitrogen-containing macromolecules in the bio- and geosphere*. ACS Symp. Ser. Oxford Univ. Press, New York.
- van Breemen, N., Buurman, P.; 2002: *Soil formation*. 2nd ed. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, the Netherlands.
- van der Hage, E.R.E., 1995: *Pyrolysis mass spectrometry of lignin polymers*. PhD Thesis, University of Amsterdam, The Netherlands.
- van der Kaaden, A., Haverkamp, J., Boon, J.J., de Leeuw, J.W., 1983: Analytical pyrolysis of carbohydrates I. Chemical interpretation of matrix influences on pyrolysis-mass spectra of amylose using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 5, 199–220.
- van der Meent, D., de Leuw, J. W., Schenck, P. A.; 1980: Origin of unsaturated isoprenoid hydrocarbons in pyrolysates of suspended matter and surface sediments. *Adv. Org. Geochem.*, A. G. Douglas and J. R. Maxwell eds., pp. 469-474, Pergamon, Press, Oxford.
- Wiesenberg, G.L.B., Lehndorff, E., Schwark, L.; 2009: Thermal degradation of rye and maize straw: Lipid pattern changes as a function of temperature. *Organic Geochemistry* Volume 40, Issue 2, February 2009, pp 167-174
- Wilcken, H., Sorge, C., Schulten H.-R.; 1997: Molecular composition and chemometric differentiation and classification of soil organic matter in Podzol B-horizons. *Geoderma*, 76 (1997) 193-219.



## **Conclusiones Generales**



Las principales observaciones y conclusiones del estudio de estos siete suelos se resumen a continuación.

1. La aproximación metodológica empleada, tanto con respecto al muestreo de alta resolución, como en fraccionamiento extensivo de las formas organoaluminicas, supone una herramienta valiosa para la caracterización exhaustiva de los procesos edafogenéticos en general y de la podzolización en particular, ya que nos permite observar particularidades del mecanismo de movilización-transporte-acumulación que no sería posible con un número de muestras más reducido y un fraccionamiento menos desarrollado. La comprensión de los mecanismos que integran la podzolización, debido a su carácter continuo, se ve restringida si el muestreo se limita a una muestra por horizonte.
2. En todos los suelos estudiados se descarta el transporte mediante aluminosilicatos de tipo alofánico, ya que en los horizontes eluviales de los siete suelos la concentración de Si reactivo es muy baja, insuficiente para la formación de este tipo de compuestos. La eluviación, en las condiciones edafogenéticas de los suelos estudiados, ocurre mediada por sustancias orgánicas.
3. La estabilidad de los complejos organometálicos de los horizontes eluviales parece ser dependiente de las condiciones ambientales. Los compuestos organometálicos de baja estabilidad tienen un papel importante en los podzoles boreales, mientras que en los podzoles de la zona templada los compuestos predominantes en los horizontes eluviales son los de moderada y alta estabilidad. El bajo contenido de complejos organometálicos en los horizontes E de los suelos tropicales nos impide obtener información acerca de su fraccionamiento.
4. La cantidad de complejos organoaluminicos de estabilidad moderada (Alm) es la única fracción de las estudiadas que se comporta de forma independiente de las condiciones de formación. Este tipo de compuestos se encuentran tanto en los horizontes eluviales como en los iluviales, tanto en zona boreal como templada y tropical, por lo que parecen tener un papel relevante en la podzolización.
5. Atendiendo a la naturaleza orgánica o inorgánica de los materiales que se acumulan, podemos identificar dos tipos de podzolización. En uno de ellos, el Al y el Fe se acumulan en el horizonte spódico en forma de compuestos inorgánicos no cristalinos. Este es el principal mecanismo de acumulación en los suelos boreales. En el segundo, la acumulación de compuestos inorgánicos no está favorecida, y prevalece la formación de complejos organometálicos, que se acumulan en el horizonte iluvial. Este segundo mecanismo está más favorecido en las zonas templada y tropical.
6. En los suelos boreales, la hidromorfía es un factor modificador del carácter orgánico o inorgánico de la acumulación. La acumulación inorgánica está favorecida ante condiciones de buen drenaje y, en cambio, un drenaje limitado parece ser el responsable de la acumulación orgánica en SVT-II. Las condiciones hidrológicas son también importantes para el mantenimiento de los podzoles de zona tropical, favoreciendo la preservación de la materia orgánica y permitiendo la formación del horizonte spódico. La desaparición de las condiciones de saturación en el suelo provoca la descomposición de los compuestos acumulados en el spódico, en primera instancia de las fracciones organometálicas de baja estabilidad, como ocurre en el suelo IC21.
7. La acumulación de compuestos organoaluminicos en el horizonte spódico se produce principalmente en forma de compuestos organometálicos de alta estabilidad, debido a la degradación selectiva de los compuestos más lábiles tras la iluviación. La hidromorfía favorece la mayor estabilidad de los complejos organoaluminicos acumulados, mediante la limitación de la actividad biológica, que produce un aumento del tiempo de residencia y la preservación selectiva de los compuestos más estables.
8. El Pb es transportado y acumulado durante la podzolización al igual que Fe y Al. Su distribución en el suelo depende de las características del proceso en cada uno de los ambientes, como demuestran las relaciones entre el Pb (tanto en las concentraciones como en la acumulación, factores de enriquecimiento y relaciones isotópicas) y las variables relacionadas con la movilización, adsorción y acumulación de sustancias orgánicas y metales. Parece existir una asociación entre la movilización de Pb y los complejos organometálicos más lábiles.
9. La materia orgánica es el agente transportador de Pb en los tres ambientes. La retención de Pb en el suelo se produce principalmente mediante adsorción a compuestos inorgánicos en los suelos boreales y mediante precipitación de compuestos orgánicos en los de las zonas templada y tropical, aunque en éstos también puede existir cierta influencia de los compuestos inorgánicos.
10. A consecuencia de estos mecanismos de retención, en los horizontes E de los suelos boreales los contenidos de Pb son más altos que en los de las zonas templada y tropical, debido a que ralentizan el transporte hacia el spódico. Los spódicos con mayor contenido de Pb son los de los suelos de la zona templada, cuya edafogénesis está dominada casi absolutamente por la migración y precipitación de compuestos orgánicos. Los suelos tropicales son los que presentan

menor cantidad de Pb en todos sus horizontes, por la meteorización y mineralización extremas condicionadas por las condiciones ambientales. El Pb que se detecta se encuentra asociado a compuestos orgánicos.

11. La composición isotópica es una herramienta eficaz en la detección de Pb de contaminación. La aplicación de estudio de la composición isotópica del Pb ha demostrado ser útil en estudios de movilidad del Pb en podzoles. Proporciona información acerca de la dinámica del Pb y de los mecanismos del propio proceso de podzolización.
12. La práctica totalidad del Pb detectado en la superficie del suelo corresponde a Pb de deposición atmosférica. Esta proporción es decreciente a lo largo de los horizontes E. Se detecta Pb antropogénico en los horizontes spódicos de las tres zonas, en mayor proporción en los suelos boreales, que en los templados y tropicales (en los cuales es muy escaso).
13. Se sugiere un proceso de diferenciación de reservorios de Pb con distintas composiciones isotópicas, mediante el que, en suelos sometidos a una fuerte meteorización, o muy antiguos, en los que los minerales más alterables del suelo ya han sido eliminados por completo, la relación isotópica que se expresa es la de los minerales resistentes, que será diferente a la del material total en función de la composición isotópica de los minerales iniciales. El plomo liberado en este proceso puede ser acumulado en horizontes más profundos, con la consiguiente modificación de la composición isotópica también en éstos.
14. La podzolización produce una limpieza de los horizontes superficiales en todos los suelos, más efectiva en las zonas templadas y tropicales que en las boreales, ya que el transporte es más rápido. El plomo transportado, con tiempo suficiente, se acumula en el horizonte spódico con tiempos de residencia muy elevados, lo que evitará que se produzca la contaminación de los sistemas acuáticos, al menos mientras el proceso de podzolización siga activo. Un cambio en las condiciones ambientales, o en el uso del suelo, que provoque una mayor mineralización de la materia orgánica, puede provocar la liberación de cantidades de Pb potencialmente tóxicas.
15. El estudio de la profundidad de migración del plomo de contaminación con respecto al tiempo nos puede informar acerca de la intensidad del proceso de podzolización, si bien en casos de extrema meteorización y cuando el plomo de contaminación ha alcanzado ya los horizontes spódicos los resultados deben ser interpretados con precaución.
16. La Py-GC/MS ha demostrado ser una técnica valiosa en el estudio de la materia orgánica de podzoles. Su aplicación sistemática sobre un muestreo de alta resolución, como el realizado para el suelo ACB-I, permite la observación pormenorizada de las variaciones verticales en la composición de la materia orgánica. Esta información, junto con la adquirida mediante técnicas de extracción selectiva y análisis elemental, proporciona la posibilidad de profundizar en el conocimiento de los mecanismos responsables de la movilización e inmovilización de sustancias en la podzolización.
17. El horizonte A contiene abundancias altas de productos característicos de la materia orgánica fresca y poco degradada (fragmentos de lignina, polisacáridos y compuestos alifáticos de cadenas largas). La disminución de las abundancias de estos compuestos con la profundidad parece ser consecuencia de los mecanismos de degradación microbiana.
18. La composición del horizonte E (principalmente alcanos y alquenos de cadena corta, sus análogos ramificados y los alquilbencenos) es consecuencia de los procesos de acumulación residual mediante pérdida selectiva de los compuestos más lábiles. Los mecanismos responsables de esta composición residual son, probablemente, la preservación selectiva de éstos compuestos ante la degradación, la migración de las sustancias solubles y la relativamente escasa contribución de materia orgánica fresca.
19. En la composición de la materia orgánica del horizonte B destacan las altas abundancias de fenoles, compuestos nitrogenados (incluyendo benzonitrilo), benzofuranos y compuestos aromáticos y poliaromáticos. Los mecanismos que producen esta composición parecen ser la iluviación de sustancias desde los horizontes superiores (responsable de la abundancia de fenoles y de parte de los compuestos nitrogenados) junto con procesos de descomposición microbiana y de quema de la materia orgánica del suelo (cuya aportación son las altas abundancias de bencenos y poliaromáticos además de cantidades variables de compuestos nitrogenados).
20. La distribución de los compuestos orgánicos en el suelo y la relación de los grupos principales con las variables asociadas a la movilización e inmovilización de metales y C, indican que la eluviación-iluviación de sustancias orgánicas es un mecanismo importante en la redistribución de materia orgánica y metales en el suelo, de acuerdo con las teorías clásicas de la podzolización (McKeague et al, 1978; de Coninck, 1980).
21. Se encontraron indicios de que los compuestos fenólicos contribuyen de forma relevante en la complejación, transporte y precipitación de metales (Fe, Al y Pb). Éstos parecen ser principalmente un producto de la degradación de ligninas en la superficie y migrar verticalmente como parte de la materia orgánica disuelta, adsorbiendo metales, hasta alcanzar el horizonte spódico, en cuya parte superior se dan las mayores abundancias de estos compuestos.

22. Los compuestos aromáticos y poliaromáticos y los nitrogenados, parecen relacionados con la adsorción e inmovilización de metales (incluido el Pb) en el horizonte spódico, pero no se encontraron indicios de su implicación en el transporte.
23. Adicionalmente a la iluviación, otros mecanismos pueden estar influyendo en la acumulación de materia orgánica en el spódico, tales como la preservación de los compuestos debido a la recalcitrancia de los compuestos procedentes de material carbonizado y el efecto protector ante la degradación de los metales adsorbidos. La convergencia de estos mecanismos con otros como la inhibición de la actividad microbiana por acidez y escasez de nutrientes, puede ser importante para la acumulación de materia orgánica en el spódico del suelo ACB-I, dado que se desarrolla en condiciones templadas y de buen drenaje.
24. No se han detectado indicios de aportes de materia orgánica radicular que contribuyan a la acumulación de materia orgánica en los horizontes subsuperficiales. No obstante, la aplicación de técnicas complementarias (como la thermally assisted hydrolysis and methylation-TM-GC/MS) es necesaria para detectar marcadores de éstos aportes, y por lo tanto es conveniente para dilucidar esta cuestión.
25. En siguientes fases de la investigación se abordará el estudio de la composición de la materia orgánica de los podzoles boreales y tropicales, en relación a los procesos de podzolización. Se tratará de profundizar en cuestiones como la implicación de los fenoles en el transporte y acumulación de metales y la composición molecular de la materia orgánica de cada una de las fracciones organoaluminicas.



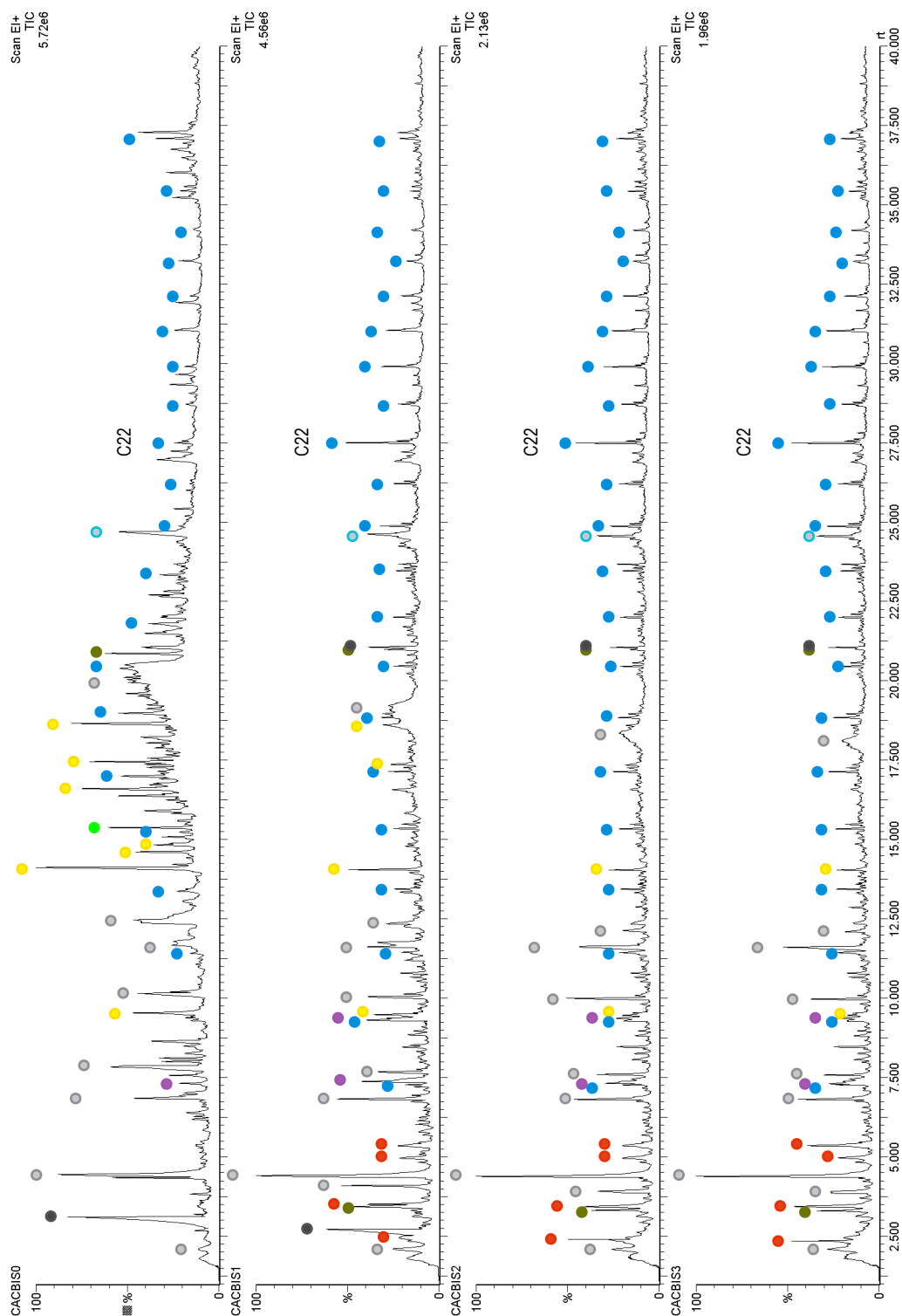


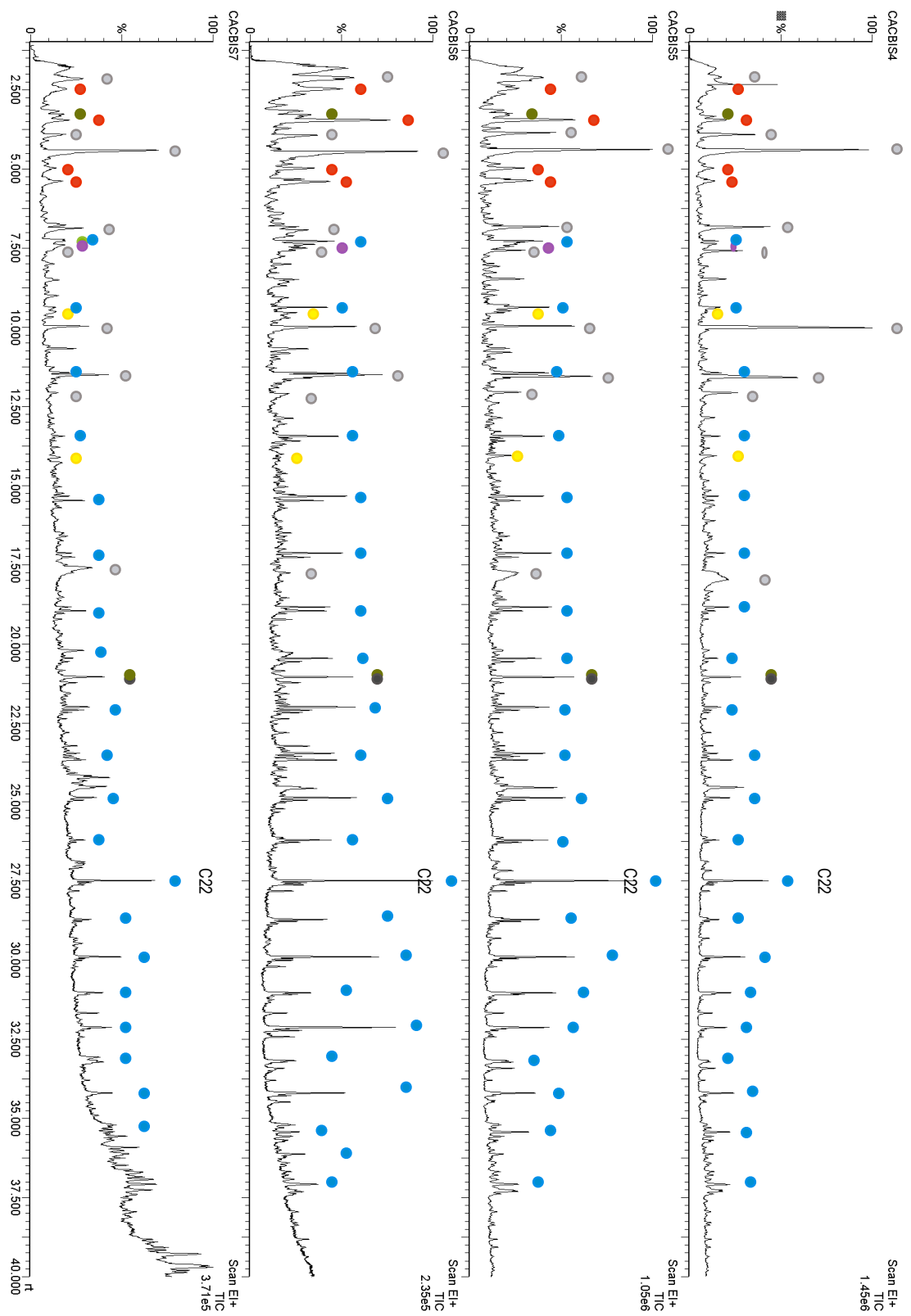
## **Apéndice I**



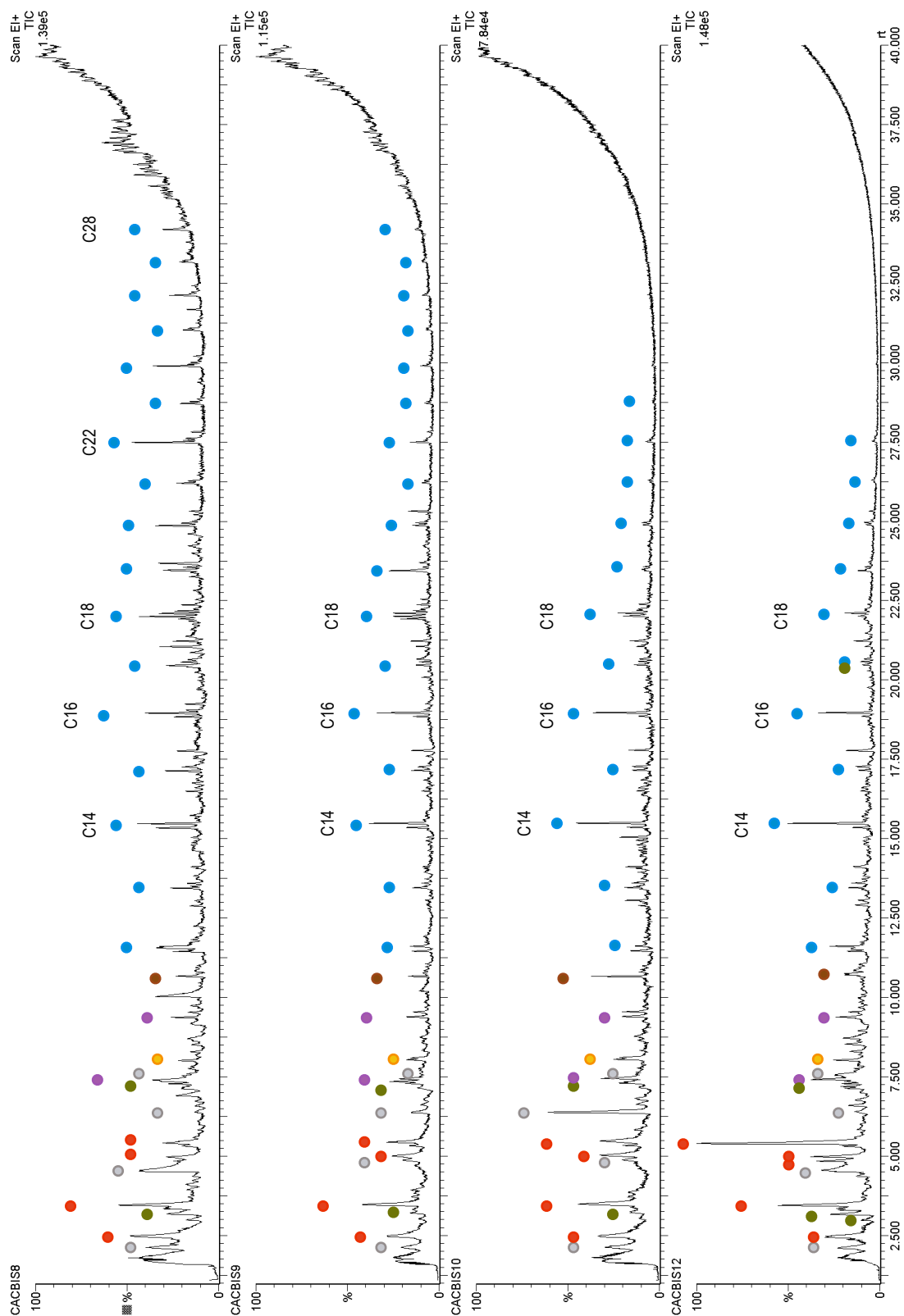
## APÉNDICE I: CROMATOGRAMAS

● Bencenos; ● productos de Polisacáridos; ● Ligninas; ● compuestos Nitrogenados; ● Fenoles; ● Alcanos y Alquenos; ● Ácidos grasos; ● Alquibencenos; ● compuestos Poliaromáticos; ● Aromadendrenos; ● otros compuestos.

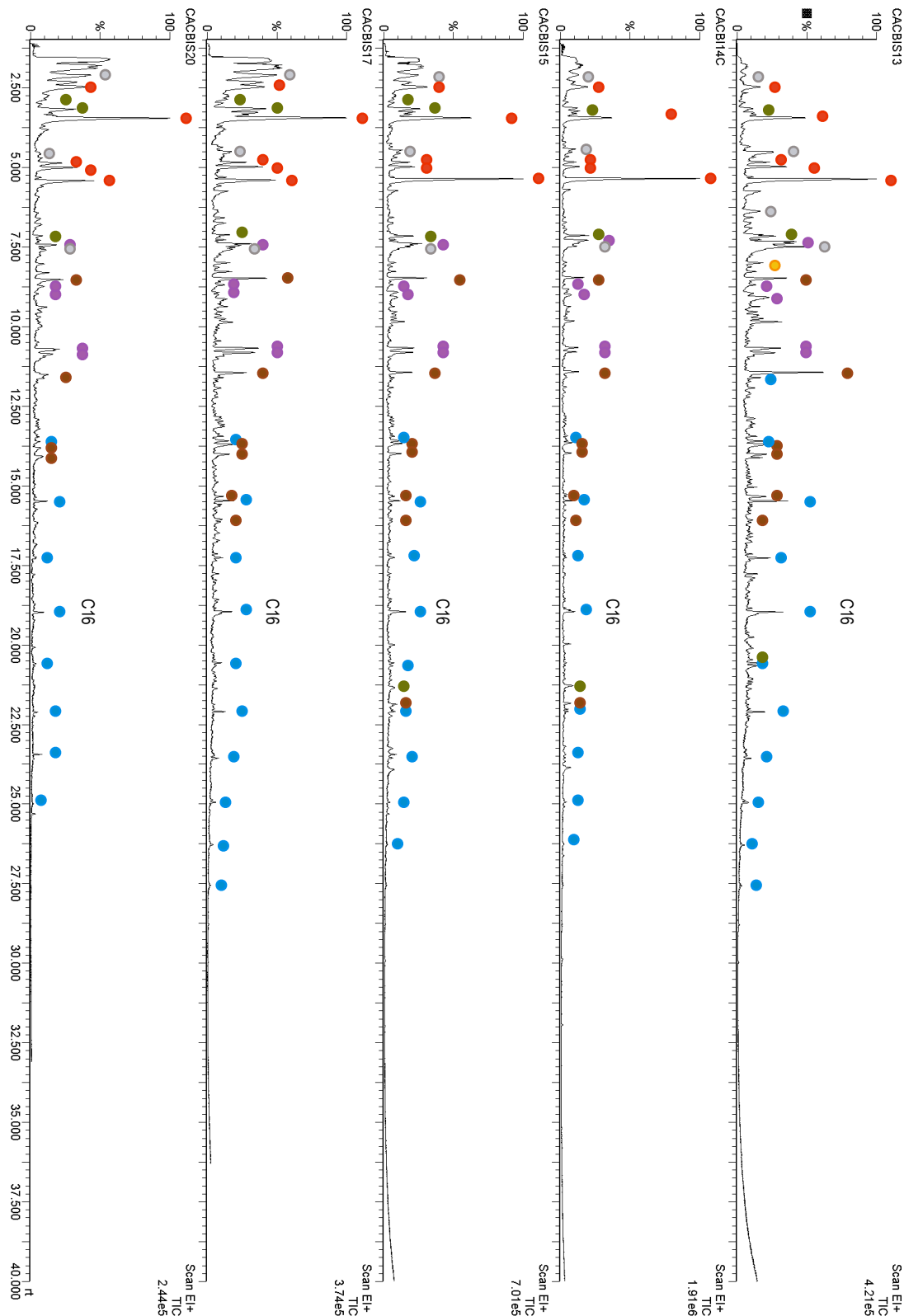




(Ver leyenda en la página 153)



(Ver leyenda en la página 153)



(Ver leyenda en la página 153)

## **Apendice II**





## APÉNDICE II: Productos de pirólisis cuantificados

Tabla de compuestos cuantificados, con las masas utilizadas en su identificación y sus tiempos de retención. Se incluyen también los coeficientes de carga de cada producto obtenidos para los 5 primeros factores del análisis por componentes principales.

Compuesto	m/z	TR	F1	F2	F3	F4	F5
C4-(propil-metil)-alquilbenceno	119+134	8,017	-0,055	0,151	0,935	0,04	0,136
C4-alquilbenceno	91+134	8,683	-0,769	0,298	0,01	-0,058	-0,037
C5-alquilbenceno	91	10,800	-0,701	0,503	0,083	-0,138	-0,019
C6-alquilbenceno	91	12,866	-0,73	0,582	0,09	-0,013	-0,004
C7-alquilbenceno	91	14,868	-0,637	0,625	0,338	-0,089	0,085
C8-alquilbenceno	91	16,745	-0,272	0,72	0,417	0,11	0,025
C9-alquilbenceno	91	18,553	-0,484	0,728	0,42	0,059	-0,012
C11-alquilbenceno	91	21,845	-0,525	0,668	0,286	0,052	0,006
C12-alquilbenceno	91	23,386	-0,171	0,707	0,444	0,124	-0,023
C13-alquilbenceno	91	24,849	-0,058	0,777	0,201	0,237	0,069
C14-alquilbenceno	91	26,233	0,09	0,725	0,064	0,294	0,146
C15-alquilbenceno	91	27,580	0,18	0,705	0,047	0,48	0,148
C16-alquilbenceno	91	28,843	0,312	0,688	-0,095	0,39	0,1
C17-alquilbenceno	91	30,075	0,462	0,619	-0,108	0,465	-0,003
C18-alquilbenceno	91	31,228	0,54	0,625	-0,204	0,377	-0,027
C19-alquilbenceno	91	32,381	0,622	0,545	-0,288	0,283	-0,015
C20-alquilbenceno	91	33,456	0,535	0,647	-0,03	0,33	-0,047
C21-alquilbenceno	91	34,494	0,632	0,611	-0,162	0,176	-0,035
C9-alqueno	55+69	5,312	0,071	0,767	0,226	-0,516	-0,101
C9-alqueno	55+69	5,459	-0,785	0,389	-0,023	-0,038	-0,322
C11-alqueno	55+69	9,364	-0,141	0,811	0,216	-0,436	0,016
C12-alqueno	55+69	11,437	0,019	0,889	0,18	-0,248	0,002
C13-alqueno	55+69	13,445	0,215	0,87	0,181	-0,268	0
C14-alqueno	55+69	15,337	0,207	0,791	0,188	-0,41	-0,042
C15-alqueno	55+69	17,135	0,485	0,804	0,112	-0,256	-0,037
C16-alqueno	55+69	18,842	0,595	0,551	-0,009	-0,457	0,086
C17-alqueno	55+69	20,461	0,659	0,635	-0,181	-0,266	0,082
C18-alqueno	55+69	22,000	0,421	0,836	0,215	0	-0,022
C19-alqueno	55+69	23,470	0,692	0,617	-0,154	-0,265	0,048
C20-alqueno	55+69	24,872	0,829	0,458	-0,136	-0,143	0,04
C21-alqueno	55+69	26,209	0,82	0,406	-0,306	-0,145	0,014
C22-alqueno	55+69	27,491	0,873	0,374	-0,264	0	0,016
C23-alqueno	55+69	28,718	0,909	0,349	-0,162	-0,059	0,038
C24-alqueno	55+69	29,897	0,878	0,36	-0,291	0,008	0,012
C25-alqueno	55+69	31,035	0,909	-0,069	-0,142	-0,262	0,029
C26-alqueno	55+69	32,130	0,796	0,425	-0,279	-0,052	-0,018
C27-alqueno	55+69	33,217	0,925	0,075	0,256	-0,073	0,023
C28-alqueno	55+69	34,193	0,826	0,398	-0,308	-0,036	-0,045
C29-alqueno	55+69	35,181	0,824	-0,047	0,421	0,177	0,063
C30-alqueno	55+69	36,127	0,769	0,378	-0,037	0,466	0,019
C31-alqueno	55+69	37,078	0,898	0,224	0,07	0,313	0,015
C10-alcano	57+71	7,445	-0,517	0,66	0,444	-0,256	0,047
C11-alcano	57+71	9,539	-0,437	0,534	0,631	-0,168	0,173
C12-alcano	57+71	11,611	0,071	0,574	0,068	-0,194	-0,092
C13-alcano	57+71	13,594	-0,55	0,678	0,183	-0,24	0,253
C14-alcano	57+71	15,449	-0,48	0,67	0,515	-0,012	0,072
C15-alcano	57+71	17,261	-0,275	0,647	0,087	-0,181	0,57
C16-alcano	57+71	18,959	-0,472	0,665	0,506	-0,003	0,14
C17-alcano	57+71	20,564	-0,217	0,688	-0,168	-0,137	0,544
C18-alcano	57+71	22,102	-0,383	0,832	0,347	0,087	0,092
C19-alcano	57+71	23,562	0,25	0,814	-0,141	-0,292	0,261
C20-alcano	57+71	24,949	0,385	0,877	-0,044	-0,122	0,146
C21-alcano	57+71	26,280	0,646	0,5	-0,29	-0,31	0,2
C22-alcano	57+71	27,561	0,715	0,567	-0,071	-0,145	0,133
C23-alcano	57+71	28,778	0,8	0,424	-0,181	-0,239	0,134

Compuesto	m/z	TR	F1	F2	F3	F4	F5
C24-alcano	57+71	29,955	0,834	0,479	-0,17	0,032	0,042
C25-alcano	57+71	31,084	0,941	0,156	-0,18	-0,035	0,046
C26-alcano	57+71	32,172	0,846	0,385	-0,247	0,157	0,034
C27-alcano	57+71	33,223	0,943	-0,028	-0,053	0,14	0,069
C28-alcano	57+71	34,214	0,751	0,343	-0,271	-0,016	-0,071
C29-alcano	57+71	35,209	0,85	0,086	0,08	0,472	0,045
C30-alcano	57+71	36,143	0,815	0,311	-0,156	0,436	0,019
C31-alcano	57+71	37,073	0,857	0,12	0,04	0,475	0,012
C33-alcano	57+71	38,827	0,735	0,152	-0,146	0,559	0,044
benceno	78	2,460	-0,774	0,213	-0,207	0,118	-0,312
Tolueno	91+92	3,443	-0,784	-0,019	-0,388	-0,057	-0,255
C2-benceno	91+106	4,832	-0,922	0,051	-0,246	-0,018	-0,075
C2-benceno	91+106	4,973	-0,879	0,359	0,06	-0,114	-0,133
C2-benceno	91+106	5,406	-0,922	0,166	-0,037	-0,193	-0,025
C3-benceno	91+120	6,573	-0,85	0,395	0,048	-0,146	-0,117
C3-benceno	105+120	6,727	-0,555	0,417	0,067	0,221	-0,141
C3-benceno	105+120	8,001	-0,872	0,327	0,188	-0,089	-0,005
C3-benceno	105+134	8,913	-0,873	0,285	0,099	-0,162	-0,159
alcano ramificado	57+71	7,755	0,13	0,853	0,321	-0,219	-0,026
alcano ramificado	57+71	9,537	-0,437	0,534	0,631	-0,168	0,173
alcano ramificado	57+71	22,238	-0,565	0,587	0,496	0,138	-0,026
alcano ramificado	57+71	32,119	0,772	0,423	-0,322	-0,017	-0,034
alcano ramificado	57+71	33,173	0,731	-0,399	0,057	-0,212	0,087
alcano ramificado	57+71	16,493	0,393	0,416	0,56	-0,083	-0,187
alcano ramificado	57+71	16,598	-0,048	0,515	0,614	-0,156	0,31
alcano ramificado	57+71	15,046	-0,169	0,55	0,536	-0,094	0,316
alcano ramificado	57+71	13,049	-0,064	0,217	0,853	-0,051	0,179
alqueno ramificado	55+69	7,571	0,054	0,137	-0,466	-0,341	-0,205
alqueno ramificado	55+69	15,476	-0,525	0,645	0,495	0,009	0,075
alqueno ramificado	55+69	19,229	0,335	0,143	0,176	-0,079	0,049
alqueno ramificado	55+69	21,048	0,91	0,312	-0,128	-0,158	-0,004
alqueno ramificado	55+69	22,170	-0,068	0,463	0,057	0,176	0,015
alqueno ramificado	55+69	22,364	0,304	0,746	0,475	0,174	-0,06
alqueno ramificado	55+69	27,606	0,784	0,552	0,012	0,078	0,026
alqueno ramificado	55+69	27,810	0,652	0,66	-0,096	0,093	-0,059
alqueno ramificado	55+69	32,219	0,639	0,542	-0,17	-0,112	-0,049
alqueno ramificado	55+69	32,418	0,641	0,482	-0,246	-0,148	-0,031
alqueno ramificado	55+69	36,397	0,777	0,305	-0,035	-0,182	-0,112
alqueno ramificado	55+69	35,422	0,752	0,165	-0,254	-0,409	-0,036
alqueno ramificado	55+69	34,274	0,732	0,086	-0,238	-0,034	0,005
alqueno ramificado	55+69	34,473	0,774	0,389	-0,37	-0,102	-0,055
alqueno ramificado	55+69	33,791	0,796	0,418	-0,181	0,179	-0,05
alqueno ramificado	55+69	30,002	0,724	0,639	-0,093	0,085	-0,037
alqueno ramificado	55+69	30,201	0,697	0,604	-0,156	0,08	-0,048
4-hidroxi-5,6-(2H)-dihidropiran-2-ona	114+58	7,749	0,314	-0,698	0,531	0,054	0,061
dianhidrorhamnosa	128+113	8,625	0,567	-0,664	0,351	-0,151	-0,013
Levoglucosanona	98+68	10,066	0,701	0,028	-0,081	-0,076	-0,204
2-metil-3-hidroxi-(4H)-piran-4-ona	126	10,085	0,706	-0,545	0,088	-0,368	0,057
no identificado	69+57	11,497	-0,028	0,846	0,259	-0,343	0,036
no identificado	69+57	11,740	0,841	-0,105	-0,264	-0,244	-0,067
1,4:3,6-Dianhidro-a-d-glucopiranos	69+57	12,235	0,845	-0,383	0,072	-0,132	-0,045
levoglucosano	60+73	19,518	0,591	-0,655	0,436	0,06	0,027
2-metilfurano	82+53	2,094	-0,539	0,08	-0,328	0,025	-0,636
3/2-furaldehido	95+96	4,443	0,851	0,187	0,271	-0,106	-0,027
5-metil-2-furaldehido	110+109	6,865	0,774	0,335	0,41	-0,061	-0,05
benzofurano	118+89	7,503	-0,841	0,025	-0,263	-0,042	0,354
C1-benzofurano	132+131	9,610	-0,535	-0,152	-0,381	0,077	0,661

Compuesto	m/z	TR	F1	F2	F3	F4	F5
C1-benzofurano	132+131	9,718	-0,574	-0,275	-0,581	0,018	0,461
dibenzofurano	168+139	17,798	-0,576	-0,155	-0,337	0,091	0,569
C14-ácido graso	73+60	21,703	0,485	-0,665	0,467	0,07	0,046
C15-ácido graso	73+60	23,145	0,888	-0,301	-0,076	-0,13	0,083
C16:1-ácido grado	55+83+57	23,475	0,711	0,592	-0,197	-0,183	0,036
C16-ácido grado	60+73	24,634	0,858	-0,461	0,111	0,012	0,056
C18:1-ácido grado	55+69+264	26,998	0,587	-0,642	0,205	-0,334	0,076
C18-ácido grado	60+73	27,226	0,832	-0,317	-0,075	-0,34	0,041
C20-ácido grado	60+73+312	29,656	0,417	-0,725	0,475	-0,072	0,066
C22-ácido grado	60+73	31,910	0,395	-0,738	0,476	-0,068	0,083
guaiacol	109+124	9,490	0,73	-0,597	0,144	-0,193	0,095
4-metilguaiacol	123+138	11,639	0,613	-0,573	0,19	-0,234	0,129
4-etilguaiacol	137+152	13,342	0,525	-0,657	0,298	-0,206	0,125
4-Vinilguaiacol	135+150	14,087	0,69	-0,43	-0,037	-0,378	0,085
Siringol	154+139	14,816	0,565	-0,615	0,398	0,275	0,089
C3-guaiacol	164+149	14,865	0,478	-0,732	0,421	-0,145	0,07
C3-guaiacol	164+91	15,806	0,464	-0,726	0,341	-0,215	0,198
vanillina	152+151	15,843	0,648	-0,673	0,298	-0,014	0,032
4-metilsiringol	168+153	16,535	0,546	-0,635	0,41	0,258	0,101
C3-guaiacol	164+149	16,590	0,365	-0,723	0,511	-0,014	0,049
4-acetilguaiacol	151+166	17,354	0,615	-0,67	0,338	-0,061	0,085
4-vinilsiringol	180+165	18,653	0,42	-0,713	0,447	0,049	0,062
C27-metilcetona	58+59	33,409	0,757	0,103	-0,381	-0,438	-0,043
C28-metilcetona	58+59	34,428	0,762	0,155	-0,401	-0,421	-0,03
C29-metilcetona	58+59	35,435	0,785	0,101	-0,361	-0,352	-0,057
C30-metilcetona	58+59	36,381	0,84	0,187	-0,374	-0,035	-0,01
C31-metilcetona	58+59	37,317	0,838	0,146	-0,369	-0,196	-0,048
C33-metilcetona	58+59	39,068	0,606	0,166	-0,181	0,638	0,056
N-metilpirrol	80+81	3,153	-0,807	0,025	-0,237	0,138	-0,462
Piridina	79+52	3,392	-0,745	0,166	-0,415	0,226	-0,264
pirrol	67	3,341	-0,757	-0,069	-0,523	-0,033	-0,07
C1-pirrol	80+81	4,515	-0,609	-0,136	-0,439	0,075	0,318
C1-pirrol	80+81	4,667	-0,807	0,142	-0,296	0,116	0,167
benzonitrilo	103+76	7,278	-0,627	0,311	0,147	0,18	0,614
indol	117+90	13,736	-0,157	-0,213	-0,586	0,033	0,595
dicetodipirrol	186+93	21,119	0,144	0,238	0,489	0,289	-0,047
no identificado	79+80+77	2,308	-0,591	-0,243	-0,504	0,032	-0,414
no identificado	55+54	2,971	-0,591	0,423	-0,352	0,171	0,012
benzaldehido	77+106	6,808	0,004	0,494	-0,108	0,476	-0,144
no identificado	128+109	9,521	0,472	-0,73	0,42	-0,004	0,085
no identificado	95	11,665	0,299	-0,684	0,538	0,052	0,039
no identificado	173+188	17,764	-0,518	0,607	0,558	-0,008	0,116
prist-1/2-eno	55+56	21,063	0,902	0,332	-0,114	-0,178	0,002
prist-1/2-eno	69+57(+266)	21,229	0,009	0,803	0,536	0,172	-0,013
no identificado	135+264	21,583	0,753	0,173	-0,274	0,314	0,003
no identificado	109+219	21,751	0,841	0,299	-0,311	0,184	-0,016
no identificado	81+95+264	23,680	0,881	0,258	-0,297	-0,022	-0,035
C20:alcanol	83+55+97	28,680	0,876	0,348	-0,261	-0,1	0
C21:alcanol	55+69+83	31,684	0,834	0,354	-0,227	0,293	-0,023
C10-alqueno	55+69	7,262	0,201	0,786	0,191	-0,456	-0,001
indeno	115+116	8,483	-0,836	-0,184	-0,452	0,081	-0,039
naftaleno	128	11,463	-0,79	0,142	-0,032	0,022	0,481
C1-naftaleno	142+115	13,656	-0,674	-0,245	-0,518	0,087	0,326
C1-naftaleno	142+115	13,919	-0,903	-0,076	-0,315	0,033	0,154
bifenil	154	15,261	-0,229	0,034	-0,344	0,196	0,786
C2-naftaleno	156+141	16,005	-0,927	-0,003	-0,228	0,017	-0,051

Compuesto	m/z	TR	F1	F2	F3	F4	F5
C3-naftaleno	170+155	18,259	-0,537	-0,155	-0,278	0,106	-0,447
C3-naftaleno	170+155	18,570	-0,821	0,072	-0,085	0,219	-0,335
C4-naftaleno	169+184	21,305	-0,681	0,435	0,089	0,367	0,138
fenantreno/antraceno	178	22,133	-0,863	0,006	-0,261	0,178	0,227
fenol	94+66	7,388	-0,805	0,086	-0,297	0,029	0,359
C1-fenol	108+107	8,824	-0,594	-0,264	-0,658	0,14	0,276
C1-fenol	107+108	9,356	-0,267	-0,349	-0,56	-0,258	0,262
C2-fenol	107+122	10,790	0,095	-0,331	-0,533	-0,116	0,489
C2-fenol	107+122	11,220	0,35	-0,286	-0,476	-0,36	0,463
4-Vinilfenol	120+91	12,375	0,702	-0,598	0,195	-0,094	0,102
fitol	68+95+278	22,721	0,371	-0,625	0,487	0,01	0,02
fitol	82+81+278	23,334	0,643	-0,556	0,321	-0,048	0,029
hopanoide	191+231	35,571	0,903	0,223	-0,242	0,147	0,009
x-tocoferol	430+165	36,014	0,393	-0,021	0,369	0,827	0,038
β-Tocoferol	416+151(+21	36,806	0,479	-0,08	0,038	0,748	0,1
hopanoide	163+191(+39	36,937	0,685	-0,072	-0,048	0,58	0,078
Stigmastan-3,5-diene	396+147(+81	37,272	0,785	-0,156	0,291	0,434	0,036
x-tocoferol	165+430	37,555	0,402	-0,052	0,089	0,824	0,096
Stigmasta-3,5-dien-7-ona	174+410	40,124	0,403	0,143	-0,021	0,818	0,073
Stigmast-4-en-3-ona	124+57(+229	40,480	0,349	0,145	-0,038	0,839	0,071

## **Apéndice III**



**APÉNDICE III: Fotografías de las muestras.**

Imágenes tomadas con una cámara Leica MZ 16, en la RIATD de la Universidad de Santiago de Compostela.



Imagen I: Muestra ACB-I-0 (10X)

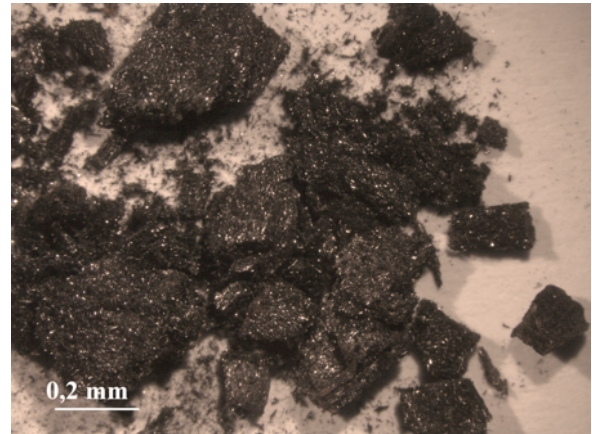


Imagen II: Carbón de la muestra ACB-I-0 (100X)



Imagen III: Muestra ACB-I-1 (10X)

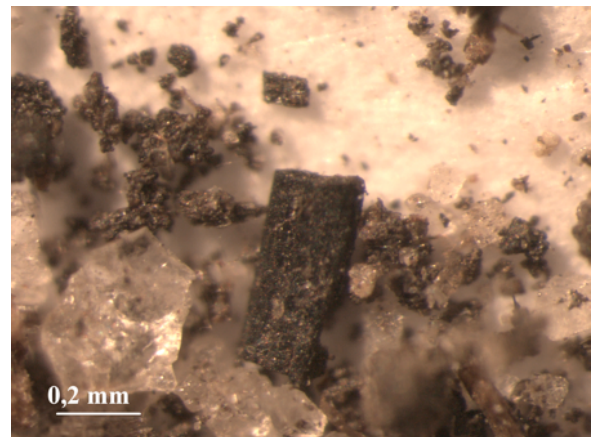


Imagen IV: Carbón de la muestra ACB-I-1 (100X)

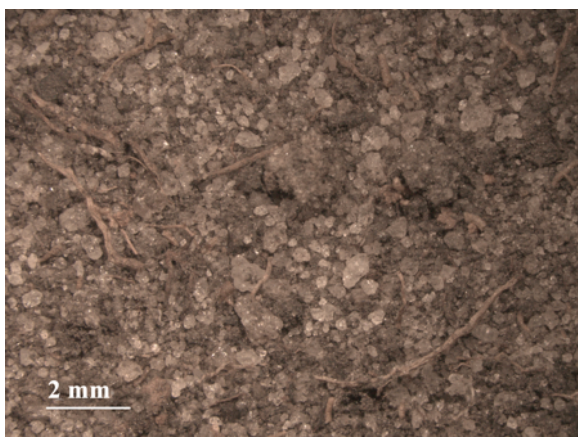


Imagen V: Muestra ACB-I-2 (10X)

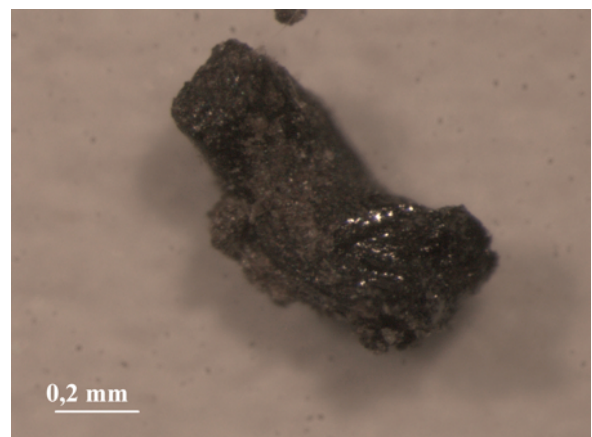


Imagen VI: Carbón de la muestra ACB-I-2 (100X)



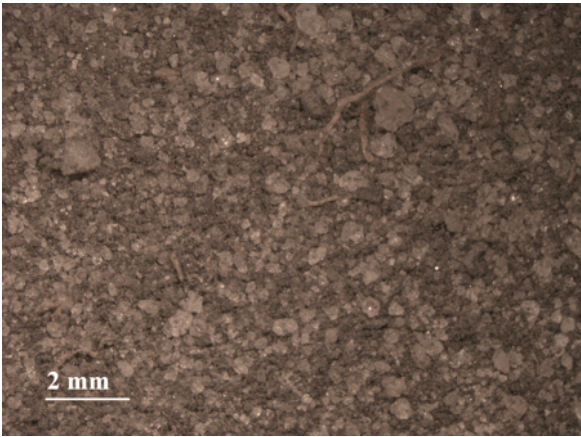


Imagen VII: Muestra ACB-I-3 (10X)

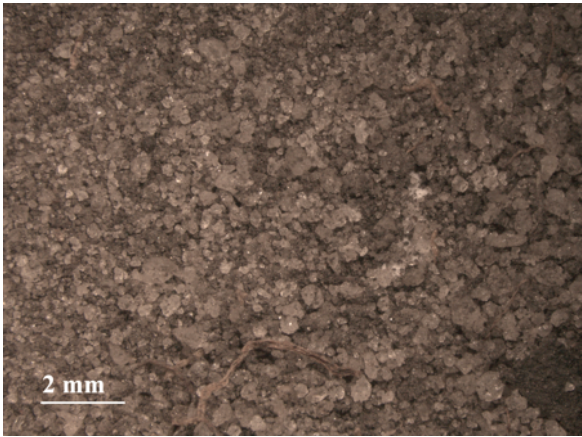


Imagen VIII: Muestra ACB-I-4 (10X)

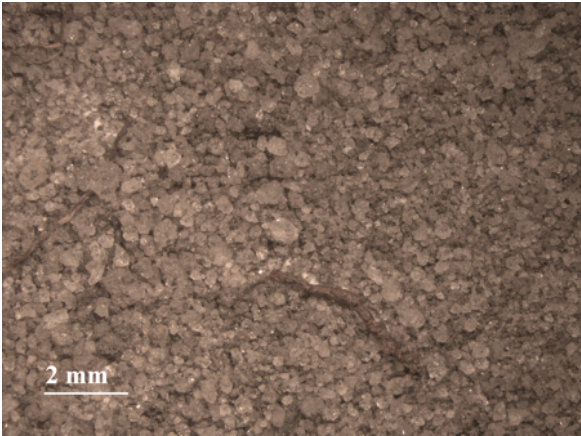


Imagen IX: Muestra ACB-I-5 (10X)

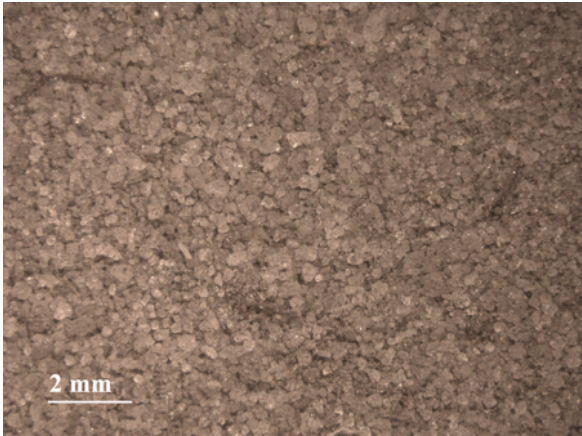


Imagen X: Muestra ACB-I-6 (10X)

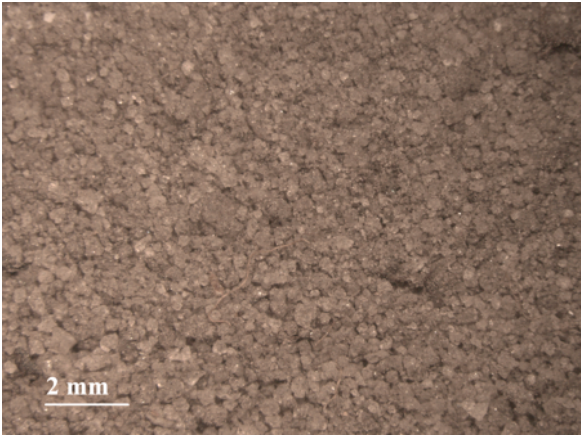


Imagen XI: Muestra ACB-I-7 (10X)

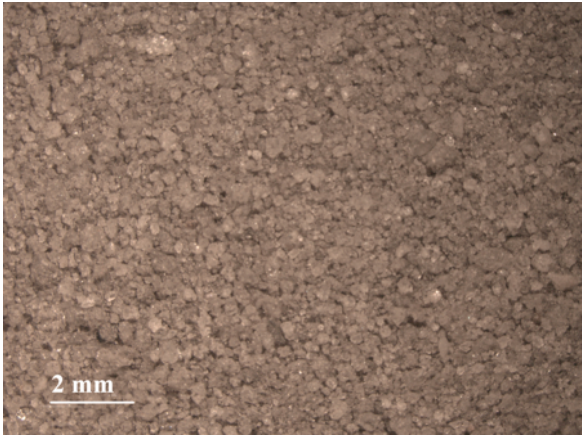


Imagen XII: Muestra ACB-I-8 (10X)



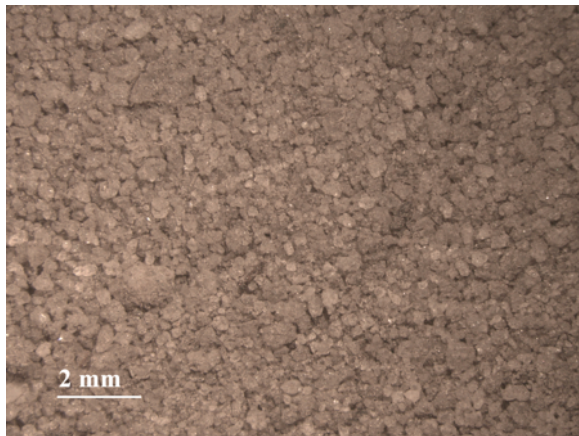


Imagen XIII: Muestra ACB-I-9 (10X)

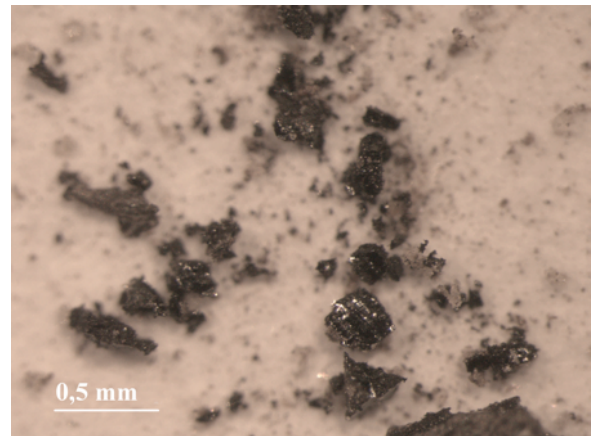


Imagen XIV: Carbón de la muestra ACB-I-9 (50X)

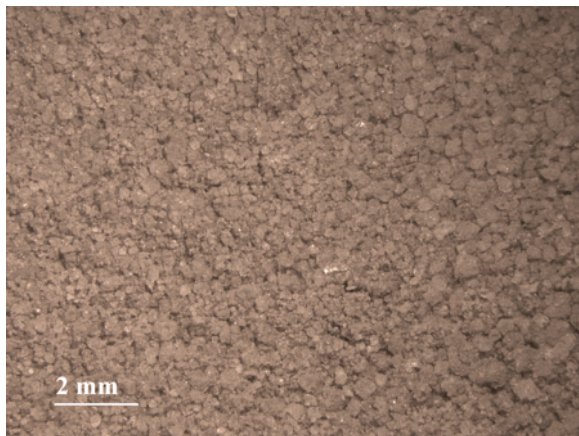


Imagen XV: Muestra ACB-I-10 (10X)

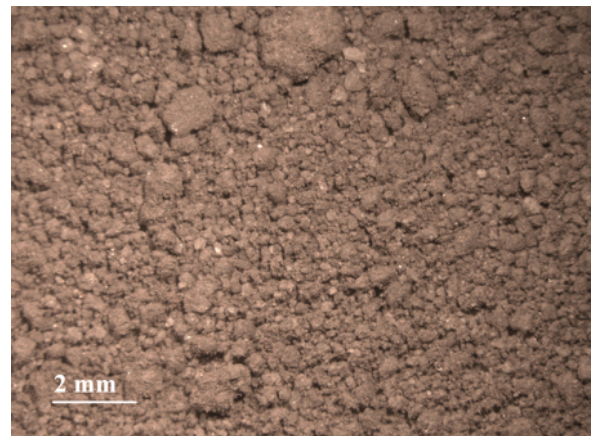


Imagen XVI: Muestra ACB-I-12 (10X)

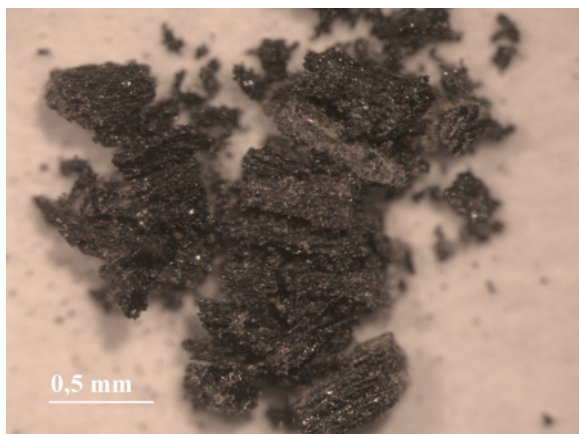


Imagen XVII: Carbón de la muestra ACB-I-12 (50X)

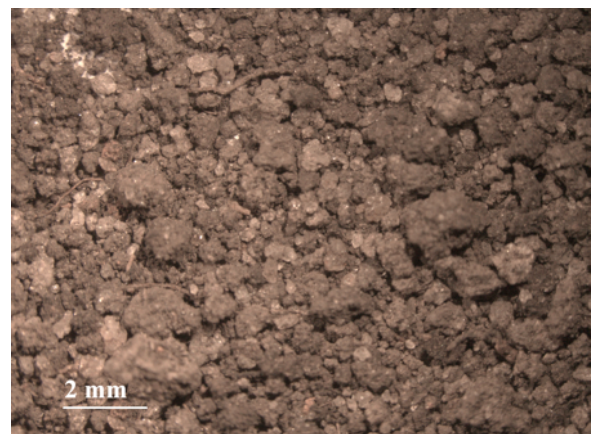


Imagen XVIII: Muestra ACB-I-13 (10X)



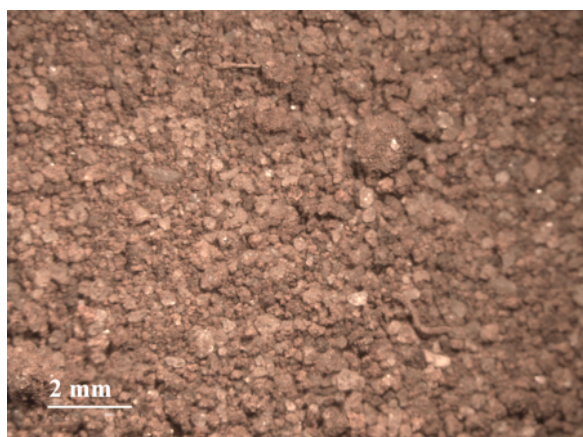


Imagen XIX: Muestra ACB-I-14 (10X)

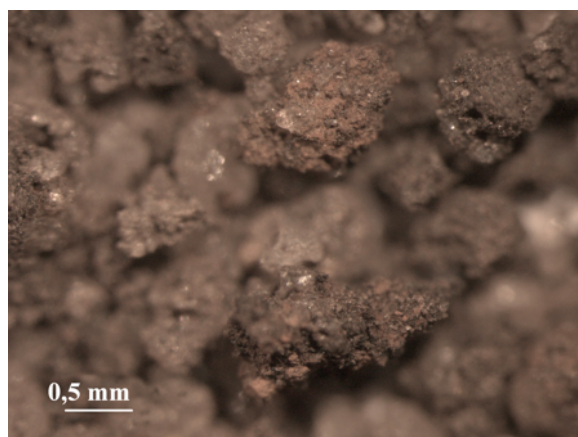


Imagen XX: Recubrimiento de hierro de la muestra ACB-I-14 (32X)



Imagen XXI: Muestra ACB-I-15 (10X)

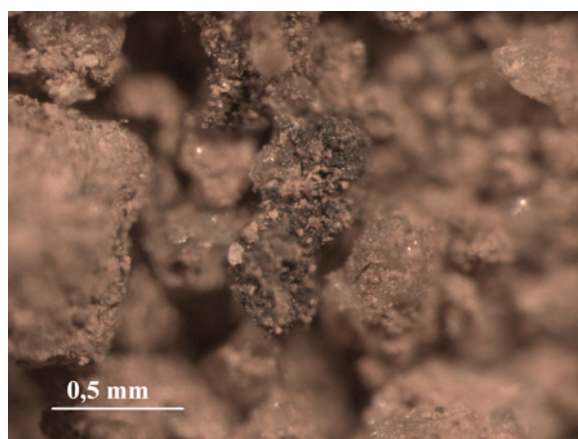


Imagen XXII: Carbón de la muestra ACB-I-15 (63X)

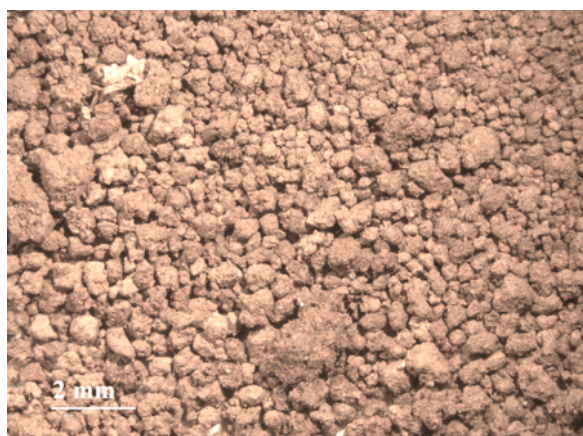


Imagen XXIII: Muestra ACB-I-17 (10X)

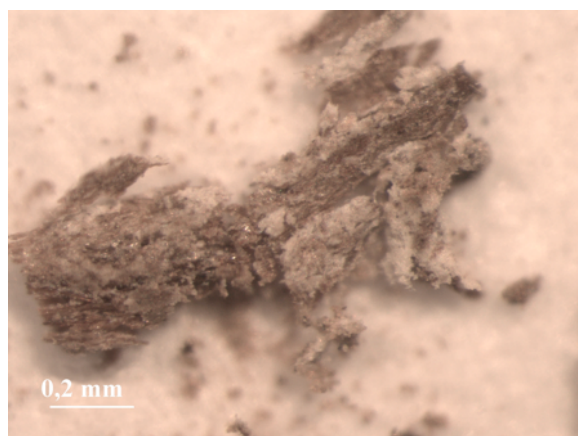


Imagen XXIV: Hongos de la muestra ACB-I-17 (100X)



Facultad de Biología  
Departamento de Edafología y Química Agrícola

